N° d'ordre : 111

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Titre de Docteur-Ingénieur

Par

Maurice BARILLOT
Ingénieur-Chimiste E, N. S. C. B.
Licencié ès Sciences Physiques

1re Thèse - Contribution à l'Étude de la Photoconductivité de Composés de Haute Résistivité.

2me Thèse - Le Chalumeau à Plasma et ses applications à la Chimie des Hautes Températures.

Soutenues le 10 Juin 1965, devant la Commission d'Examen

M. ROUSSET, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut — PRÉSIDENT

M. LETORT, Professeur, Directeur Scientifique Général du CERCHAR — EXAMINATEURS

M. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut — EXAMINATEURS

M. POINTEAU, Chargé de Cours . . . . . — EXAMINATEURS

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

N° d'ordre : 111

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Titre de Docteur-Ingénieur

Par

Maurice BARILLOT
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. B.
Licencié ès Sciences Physiques

1re Thèse - Contribution à l'Étude de la Photoconductivité de Composés de Haute Résistivité.

2me Thèse - Le Chalumeau à Plasma et ses applications à la Chimie des Hautes Températures.

Soutenues le 10 Juin 1965, devant la Commission d'Examen

M. ROUSSET, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut — PRÉSIDENT

M. LETORT, Professeur, Directeur Scientifique Général du CERCHAR — EXAMINATEURS

M. PACAULT, Professeur, Membre Correspondant de l'Institut — EXAMINATEURS

M. POINTEAU, Chargé de Cours . . . . . — EXAMINATEURS

1965

UNIVERSITE
DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE Recteur honoraire de l'Académie de CAEN.
M. KASTLER Professeur à la Sorbonne.
M.QUELET Professeur à la Sorbonne.
M. PISOT Professeur à la Sorbonne.
Mlle. JOSIEN Professeur à la Sorbonne.

Professeurs

M. DANGEARD ..... Botanique
M.GENEVOIX..... Chimie biologique et Physique végétale
M.MILLOUX..... Calcul infinitésimal
M.CAU..... Physique expérimentale
M. BRUS..... Chimie
M.AVEL..... Zoologie et Physiologie animale
M. ROUSSET..... Physique générale
M. ROGER..... Mécanique rationnelle
M.WEILL..... Anatomie comparée et Embryogénie
M. DUFRESNOY..... Mathématiques générales
M.LAFON..... Physiologie générale
M.BOUNHIOL..... Biologie animale
M. SERVANT..... Physique
M.CALAS..... Chimie organique
M.GAY..... Minéralogie
M. LAMARE..... Géologie (remplacé par M.EMBERGER)
M. PACAULT..... Chimie physique
M. SCHOELLER..... Géologie
M.DAVID..... Biologie végétale
M. COLMEZ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR..... Biologie animale

M. VIGNEAUX..... Géologie

M. PANOUSE..... Zoologie(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON.....Oenologie et chimie agricole

M. RISS.....Mathématiques

M. GUIZONNIER.....Physique

M. DIEUZEIDE.....Biologie générale

M. HAGET.....Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie

M. CHASTEL..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER.....Chimie minérale

M. ALLARD.....Chimie

M. CREAC'H .....Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE.....Mécanique physique

M. PATY.....Chimie

M. BORDES..... Préhistoire

M. SECHET..... Botanique

M. LAFARGUE.....Physique (C.S.U. de Pau)

M. BAGANAS..... Mathématiques

M. VALENTIN.....Radioélectricité

M. ENNOUCHI.....Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME.....Botanique

M. FRAINNET.....Chimie organique

M. RUAMPS..... Physique électronique

M. DESCHAMPS.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. HOARAU.....Chimie physique

M. LALANDE.....Chimie appliquée

M. MARCHAND.....Chimie

Mme. TISON.....Calcul des probabilités

M. GOTTIS..... Géologie approfondie

M. LEMANCEAU.....Chimie

M. CLASTRE.....Cristallographie physique

M. BLONDEL..... Mathématiques

M. SOURISSEAU.....Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. JOUSSOT-DUBIEN.....Chimie S.P.C.-S.P.C.N.

M. MAYER.....Physique (C.S.U. de Pau)

Mlle. FAURE-MURET.....Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mlle. LAFFITTE.....Physique M.G.P.

M. ROCH..... Physique

M. LOCHET..... Physique

M. VALADE..... Chimie organique

M. VINDT..... Biologie végétale

M. REGNIER..... Mathématiques

M. DESTRIAU.....Chimie

M. PETIT..... Physique corpusculaire

M. CLIN..... Géologie

M. BARAUD..... Chimie biologique

M. EMBERGER..... Géologie

M. CARDO..... Psychophysiologie

M. SIMONOFF.....Chimie physique

M. BOTHOREL..... Chimie

M. CHARRU..... Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. LASCOMBE.....Chimie

M. RIMPAULT..... Mathématiques

M. VINH MAU..... Physique théorique

M. BARETS.....Biologie animale

M. GROMB..... Chimie (C.S.U. de PAU)

M. METTETAL..... Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. BELLON..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M HARDY..... Chimie

M. BERTHE..... Mathématiques (C.S.U. de Pau)

Mme. VINH MAU..... Physique théorique

M. BOUSSEAU..... Physique

M. RIBEREAU-GAYON..... Chimie organique

Pascal

M. DUBOST..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. DUPUY..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. MENRATH..... Physique

Conseiller administratif

M. LLORENS

A NOTRE MAITRE

Monsieur le Professeur A. PACAULT

Membre correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Hommage de profond respect
et de vive gratitude.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de Monsieur le Professeur PACAULT. Nous sommes heureux de lui exprimer notre respectueux attachement et de lui manifester notre plus vive reconnaissance pour les encouragements, les conseils, les critiques bienveillantes dont il n'a cessé de nous faire bénéficier.

Que Monsieur POINTEAU, Chargé de cours, sous la direction de qui ces recherches ont été exécutées, veuille bien agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour la bienveillance et l'aide précieuse qu'il nous a si souvent prodiguées.

Monsieur le Professeur ROUSSET a bien voulu accepter la présidence de notre jury. Nous le prions d'accepter nos très vifs et sincères remerciements.

Nos remerciements vont également au Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France pour son aide matérielle. Que Monsieur le Professeur LETORT, son Directeur Général Scientifique, qui nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury, et Monsieur CHERADAME, son Directeur Général Technique, trouvent ici le témoignage de notre gratitude.

Nous exprimons notre reconnaissance à tous nos camarades du Laboratoire, et spécialement à Mesdames FAVEDE et FUMADELLES, pour l'aide amicale qu'ils nous ont apportée.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les techniciens du Laboratoire pour leur précieuse collaboration.

AVANT PROPOS

Dans ce travail, nous nous sommes, en premier lieu, proposé de construire un appareil permettant d'étudier avec précision la photoconductivité de composés de résistivité élevée. Nous donnons dans la première partie, ses caractéristiques, et nous développons plus particulièrement l'étude de la précision des mesures.

Dans la deuxième partie, nous abordons l'étude de la photoconductivité comparée de composés cristallisés et agglomérés.

Enfin, dans la troisième partie, nous donnons quelques indications sur les procédés de cristallisation et de purification que nous avons été amenés à mettre au point.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L ETUDE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE DES COMPOSES A HAUTE RESISTIVITE

SOMMAIRE

AVANT PROPOS

I - REALISATION D'UN APPAREILLAGE DESTINE A LA MESURE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE DES COMPOSES DE HAUTE RESISTIVITE

- Introduction
- Principe de la mesure
- Montage général

Mesure du photocourant

- Sensibilité de l'appareil
- Alimentation en tension continue

Détail de réalisation

Optique de l'appareillage

Etude de la reproductivité des mesures

Conclusion

II - ETUDE EXPERIMENTALE DE QUELQUES COMPOSES AROMATIQUES SOUS FORME CRISTALLINE ET AGGLOMEREE

- Introduction
- Etablissement et validité des courbes
- Résultats et discussions
- Conclusion

III - ANNEXES

Procédé de purification employé

- Procédés de cristallisation employés

PREMIERE PARTIE

REALISATION D'UN APPAREILLAGE DESTINE A LA MESURE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE DES COMPOSES DE HAUTE RESISTIVITE

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1965, p. 559

N° 66. — RÉALISATION D'UN APPAREILLAGE DESTINÉ A LA MESURE DE LA PHOTOCONDUCTIVITÉ DES COMPOSÉS DE HAUTE RÉSISTIVITÉ

par MAURICE BARILLOT et ROBERT POINTEAU.

[*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

(*Manuscrit reçu le* 10.9.64.)

Introduction.

La mise en évidence de la photoconductivité de certains composés organiques a son origine dans un travail de BYCK et BORK [1] qui en 1910 signale cette propriété dans l'anthracène. Ce composé a été assez abondamment étudié par la suite tandis qu'à partir de 1948, des investigations positives étaient entreprises sur un grand nombre de molécules conjuguées. Les substances classées parmi les colorants présentent souvent ces propriétés. On trouvera dans les articles cités ci-après en référence des renseignements sur la nature des composés étudiés [2, 3, 4, 5, 6].

L'examen de l'ensemble des résultats publiés par plusieurs auteurs sur la même substance révèle une importante dispersion. Cette dispersion peut être imputée pour une part à l'état de plus ou moins grande pureté des échantillons étudiés mais aussi à la précision insuffisante et mal connue des mesures.

Les mesures sont délicates. Les colorants comme les phtalocyanines ont une résistivité de l'ordre de $10^{12}\ \Omega\ cm^{-1}$, mais tous les hydrocarbures aromatiques ont une résistivité très élevée, $10^{15}\ \Omega\ cm^{-1}$ pour l'anthracène, $10^{18}\ \Omega\ cm^{-1}$ pour le naphtalène. Il faut d'autre part disposer d'un système optique capable de fournir dans une région étendue de l'UV un rayonnement monochromatique, d'une intensité élevée, mesurable en valeur absolue. La focalisation du faisceau impose pour l'échantillon des dimensions petites difficiles à réaliser avec précision.

En dépit de la sévérité de ces exigences, on trouve peu de détails sur les solutions techniques adoptées par les divers auteurs et la précision des mesures n'est pas discutée.

Nous présentons ici un appareillage destiné à l'étude de la photoconductivité de composés très résistants. Nous discuterons la précision qu'il permet d'obtenir et indiquerons quelles modifications il faut envisager pour obtenir une sensibilité supérieure et une meilleure précision.

Principe de la mesure.

Le principe adopté ici est classique. On établit entre deux électrodes en parfait contact avec l'échantillon étudié une différence de potentiel continue et on mesure l'intensité du courant qui passe, d'abord dans l'obscurité, puis en éclairant la substance avec une radiation monochromatique. On pourrait en déduire les résistivités dans l'obscurité et sous éclairement mais en raison de la médiocre définition géométrique des échantillons, les résultats sont présentés sous la forme de mesures d'intensité. On sait que deux dispositions fondamentales électrodes-échantillon peuvent être adoptées. Les électrodes peuvent être disposées sur la même face du cristal — cellules de surface — ou sur des faces opposées — cellules de volume ou cellules sandwich — cette dernière disposition exigeant naturellement une électrode transparente, au moins partiellement. Dans les deux cas, la résistance de l'échantillon est élevée. Comme la tension appliquée est limitée par la tension de claquage, on doit finalement mesurer des intensités comprises entre 10^{-10} et 10^{-14} A. Nous avons construit à cet effet un amplificateur à tube électromètre double.

L'intensité du flux lumineux est constamment mesurée au moyen d'une photocellule, elle-même étalonnée par rapport à une thermopile.

Nous n'étudierons pas ici le type de montage utilisant des impulsions lumineuses comme source d'éclairement.

Montage général (fig. 1).

L'axe du montage est vertical.

Un plateau indéformable reposant par l'intermédiaire d'une colonne sur un socle lourd A supporte l'ensemble porte-échantillon C, amplificateur de

mesure B eux-mêmes placés dans une enveloppe blindée.

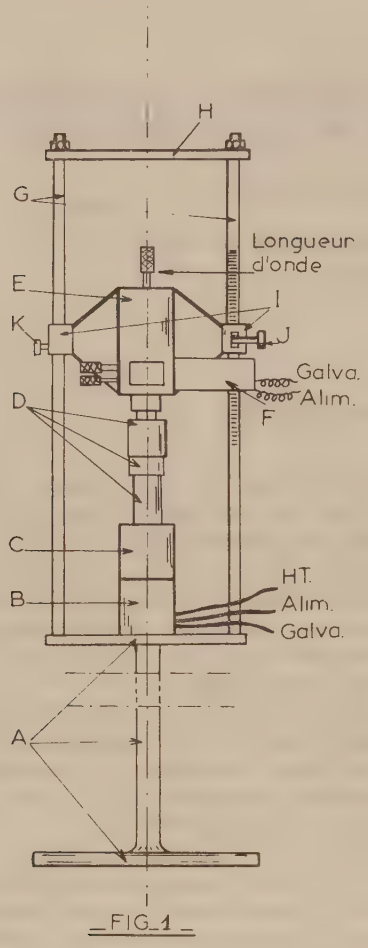


FIG. 1

Sur le plateau A sont fixées deux colonnes G reliées par une entretoise H. Elles permettent le déplacement vertical du monochromateur E, solidaire des deux manchons coulissants I. Le déplacement est commandé par le bouton moleté J qui agit sur un pignon monté dans un des manchons et engrenant sur une crémaillère encastrée dans une colonne. Le blocage en hauteur est obtenu par la vis K.

La source lumineuse est fixée sur le monochromateur. Le condensateur de sortie est relié au porte-échantillon par un système de tubes télescopiques D comprenant une lentille. L'ensemble est optiquement étanche.

Le flux lumineux est constamment mesuré par une photocellule F fixée sur le monochromateur.

La thermopile utilisée pour l'étalonnage de la photocellule est montée à angle droit au niveau du porte-échantillon. Pour l'étalonnage, celui-ci est remplacé par un miroir aluminé incliné à 45°.

Les diverses alimentations, stabilisation, et les galvanomètres sont contenus dans un boîtier séparé

Mesure du photocourant.

L'appareil de mesure est basé sur le principe suivant : considérons un échantillon de résistance $R_e = 10^{15}\ \Omega$ et soumis à une tension $V = 10^3$ volts. Si on ajoute en série une résistance R_g de $10^{11}\ \Omega$, il existe aux bornes de cette résistance une différence de potentiel approximativement égale à 100 mV. Cette tension est suffisante pour l'emploi d'une triode amplificatrice à condition que la résistance d'isolement de la grille soit assez élevée. Le tube électromètre double Mazda pour lequel cette résistance est garantie supérieure à $10^{14}\ \Omega$ nous a donné satisfaction.

Nous avons adopté le montage classique en pont représenté dans la figure 2. Il est conçu de manière à éliminer l'influence de légères variations des sources d'alimentation et celle des variations isothermes de l'émission du filament.

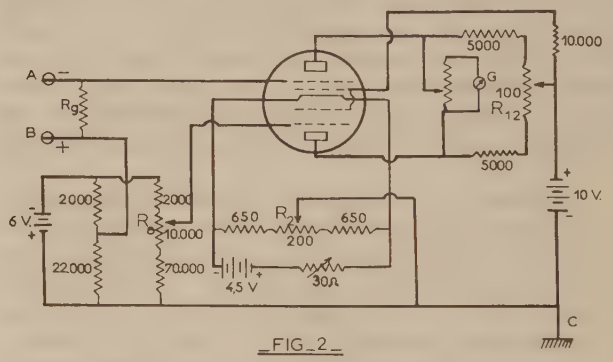


FIG. 2

Nous examinerons succintement les éléments du montage.

a) Le potentiomètre R_2 permet de mettre le milieu géométrique du filament au potentiel du point neutre général. On sait que c'est pour cette position que les fluctuations de l'émission provoquent le déséquilibre minimum du circuit. Le courant de chauffage du filament est fixé à 55 mA; sa stabilité étant une condition primordiale, le courant est fourni par une batterie d'accumulateurs.

Le tube électromètre comporte deux ensembles grille-anode placés aussi symétriquement que possible de part et d'autre du filament émissif. La grille à charge d'espace est unique et entoure le filament. La résistance R_g est reliée à la grille de mesure.

b) Les anodes sont montées en pont; le galvanomètre G indiquant le zéro. Le potentiomètre R_{12} permet de faire le zéro électrique, les deux grilles

étant court-circuitées. Celui-ci étant obtenu, le potentiomètre R_s permet d'équilibrer les grilles en l'absence de courant dans R_g. Le passage d'un courant i dans R_g fait varier le potentiel de la grille de mesure par rapport à celui de la grille de référence et le pont est déséquilibré.

On établit facilement une relation entre la déviation Dmm (en millimètres) du galvanomètre sans shunt et l'intensité i

$$Dmm = \frac{1}{k.r_g}\,\eta\,\frac{R_a}{\rho + R_a}\,R_g\,i = C^{te} \times R_g.i. \qquad (1)$$

D'autre part $i = \dfrac{V}{R_e + R_g}$ Comme R_g est au plus le 1 /100e de R_e on peut écrire

$$i = \frac{V}{R_e} \qquad \text{d'où} \qquad Dmm = C^{te}\,R_g\,\frac{V}{R_e} \qquad (2)$$

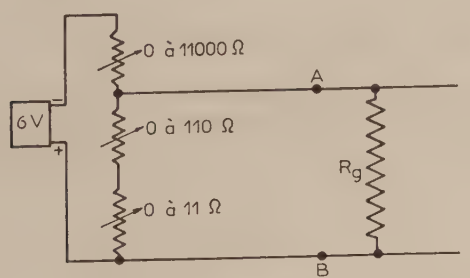
ou

$$R_e = C^{te}\,R_g\,\frac{V}{Dmm} \qquad (3)$$

V : tension appliquée;
k : constante du galvanomètre en A/mm;
r_g : résistance interne du galvanomètre;
η : pente du tube électromètre;
R_a : résistance de charge des anodes;
ρ : résistance interne du tube électromètre;
R_g : résistance ètalon.

Dans la mesure où ces caractéristiques ne changent pas, la relation (1) est donc linéaire en fonction de i.

c) La relation $Dmm = C^{te}.R_g\ i$ qu'on peut écrire $Dmm = C^{te}v$, si v est la tension aux bornes de R_g permet l'étalonnage de l'appareil. Il suffit d'appliquer aux bornes de R_g une tension connue au moyen d'une batterie d'accus et d'un potentiomètre.



-FIG.3-

Avec les valeurs indiquées dans le schéma (fig. 3), on peut faire varier v de 0 à 363 mV par bonds de 3 mV. On doit se limiter à 300 mV pour rester dans les normes d'utilisation du tube électromètre. La tension des accus est mesurée avec un potentiomètre. Nous avons obtenu $C^{te} = 0{,}45$ mm /mV

Sensibilité de l'appareil.

La formule (2) met en évidence les paramètres qui déterminent la sensibilité de l'appareil. Nous les examinerons successivement.

a) C^{te} a pour expression :

$$C^{te} = \frac{1}{kr_g}\,K\,\frac{R_a}{\rho + R_a}$$

$K\dfrac{R_a}{\rho + R_a}$ est déterminé par le tube électromètre et son montage.

$\dfrac{1}{kr_g}$ caractérise le galvanomètre. On ne peut pas abaisser r_g au-dessous de 500 Ω pour que le montage fonctionne correctement. Par contre, on a intérêt, ce qui est évident, à utiliser un galvanomètre aussi sensible que possible. Nous avons monté un TSW 3A Sefram pour lequel $k = 3.10^{-8}$ A /mm et $r_g = 700$ Ω. Ce n'est pas la limite du possible : pour une même résistance interne, le TS1D Sefram a une constante de 7.10^{-10} A /mm. Ainsi la valeur de C^{te} que nous avons trouvé égale à $0{,}45\,\dfrac{mm}{mV}$ pourrait être multipliée par 50 si besoin était.

b) La formule (2) montre qu'il y a intérêt à choisir une valeur élevée pour R_g tout en la maintenant faible devant R_e. La limite de cette valeur est imposée par la résistance d'isolement de la grille du tube électromètre qui doit lui rester 10 fois supérieure. Avec le tube que nous utilisons, on ne peut dépasser $R_g = 10^{13}$ Ω.

La grandeur de R_g est d'ailleurs limitée pratiquement par la difficulté d'obtenir des résistances élevées, bien définies et stables. Nous avons obtenu de bons résultats avec les résistances radiac Stabimétal à couche mince. Elles sont constituées par une couche métallique mince déposée sur une plaquette de verre protégée par une ampoule scellée sous vide. La face extérieure de l'ampoule est traitée avec un vernis aux silicones. On peut obtenir des résistances de 10^{13} Ω ayant une précision maximale de 1 %.

c) Le dernier facteur sur lequel on peut agir est la tension appliquée à l'échantillon : V. Cette tension est limitée par la valeur de claquage, c'est-à-dire environ 1 000 volts étant donné les dimensions que les considérations optiques développées plus loin amènent à donner à l'échantillon. En raison des caractéristiques du circuit, la tension doit présenter une grande stabilité et nous allons examiner cette nécessité en détail.

L'ensemble échantillon-électrodes présente une

capacité notable. On peut l'assimiler à une résistance et une capacité montées en parallèle.

La capacité n'intervient évidemment pas quand on considère une tension appliquée continue et les formules précédemment établies sont relatives à ce cas.

Pendant une variation de la tension, il faut au contraire en tenir compte. Ses variations de charge provoquent le passage d'un courant dans le galvanomètre qui peut se comporter plus ou moins en galvanomètre balistique.

La capacité totale C est due d'une part aux électrodes (C_1) et d'autre part aux bagues qui servent de bornes à la haute tension (C_2). C_1 et C_2 sont associées en parallèle et C_1 dépend peu de la nature de l'échantillon.

La capacité totale C a été mesurée en ajoutant une capacité connue $C' = 5.10^{-12}$ farad estimée grande par rapport à C. En utilisant le montage en balistique σ' étant la sensibilité, on obtient alors — pour une cellule de surface — une déviation

$$d_1 = \sigma'(C + C')\Delta V_1 \# \sigma' C' \Delta V_1$$

avec

$$d_1 = 750 \text{ mm}, \qquad \Delta V_1 = 10 \text{ volts}.$$

Sans la capacité additionnelle

$$d = \sigma' C \Delta V \qquad \text{avec} \qquad d = 600 \text{ mm}, \qquad \Delta V = 300 \text{ volts}$$

d'où

$$C = \frac{d}{d_1}\frac{\Delta V_1}{\Delta V} C' = 1{,}3.10^{-13} \text{ farad}.$$

En assimilant les faces des bagues en regard à un condensateur plan, on peut calculer approximativement leur capacité

$$C_2 = \varepsilon_0 \frac{S}{l} = 0{,}5.10^{-13} \text{ farad}$$

avec

$$S = 3 \text{ cm}_2, \qquad l = 6 \text{ cm}, \qquad \varepsilon_0 = 10^{-11}.$$

On retrouve cette valeur si ayant refait la mesure de C en appliquant la tension par des fils sans capacité notable, on soustrait cette nouvelle valeur de $1{,}3\ 10^{-13}$ farad.

On estimera donc la capacité de l'échantillon à $0{,}8\ 10^{-13}$ farad.

Nous précisons que cette valeur importante est relative à une cellule de surface et qu'elle peut augmenter fortement avec les cellules de volume. Elle ne peut donc jamais être négligée.

Dans le but de préciser le comportement de l'appareil pendant un régime transitoire, on peut maintenant assimiler l'échantillon monté avec ses électrodes à une capacité pure associé en série à la résistance R_g (fig. 4).

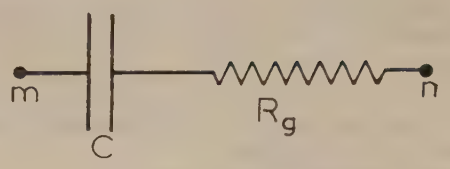


Fig. 4.

La variation de la charge q de la capacité provoque le passage d'un courant $i = \frac{dq}{dt}$ et il naît aux bornes de R_g une différence de potentiel $v = -R_g \frac{dq}{dt}$. En désignant par K l'amplification du tube, la différence de potentiel à la sortie est : $-KR_g \frac{dq}{dt}$.

La résistance de charge anodique étant grande, si r_g est la résistance du galvanomètre, celui-ci sera approximativement traversé par le courant $-K\frac{R_g}{r_g}\frac{dq}{dt}$ et au temps t par la charge

$$Q = \int_0^t -K\frac{R_g}{r_g}\frac{dq}{dt}dt = -K\frac{R_g}{r_g}(q - q_0).$$

q étant la charge de la capacité C exprimée en fonction de t.

A) Supposons que la tension appliquée entre n et m (fig. 4) passe de V_0 à V_1 en un temps qu'on puisse considérer comme infiniment petit. La charge q de la capacité doit satisfaire à l'équation différentielle

$$\frac{q}{C} + R_g \frac{dq}{dt} = V_1 \qquad (4)$$

avec comme condition initiale $q_0 = CV_0$.

Posant $V_1 - V_0 = \Delta V$, la solution de l'équation est

$$q - q_0 = C\Delta V\left[1 - e^{-\frac{t}{R_g C}}\right].$$

B) En réalité, la variation de V_0 n'est pas instantanée. Comme on ne s'intéresse au phénomène que pendant un temps très court, on peut représenter la tension par une formule linéaire.

$$V = V_0\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)$$

où $\frac{1}{\tau} = \frac{V - V_0}{V_0 t}$ est la variation relative par unité de temps. On estime possible une variation relative de tension de 10^{-3} en 10^{-2} s, ce qui correspond à $\tau = 10$.

L'équation différentielle à laquelle doit satisfaire q est alors

$$\frac{q}{C} + R_g \frac{dq}{dt} = V_0\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)$$

avec comme condition initiale $q = q_0 = CV_0$.

La solution est :

$$q - q_0 = V_0 C \left[\frac{t}{\tau} - \frac{R_g C}{\tau} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_g C}} \right) \right]$$

En prenant comme variable

$$\Delta V = V - V_0 = V_0 \frac{t}{\tau}$$

l'expression s'écrit :

$$q - q_0 = V_0 C \left[\frac{\Delta V}{V_0} - \frac{R_g C}{\tau} \left(1 - e^{-\frac{\tau \Delta V}{V_0 R_g C}} \right) \right] \qquad (5)$$

On peut retrouver le résultat obtenu en admettant la variation instantanée. Il faut alors faire tendre τ vers 0 en conservant ΔV fini et non nul et on constate que d'après (5) $q - q_0$ tend vers 0. Il n'y a donc alors pas de variation pour q. Le phénomène est ensuite décrit par l'équation différentielle (4) où $V_1 = V_0 + \Delta V$, la condition initiale restant $q_0 = CV_0$.

Lorsque τ est $\neq$ de 0, la variation $q - q_0$ est représentée par la fonction (5) pendant le temps très court que dure la variation, par exemple 10^{-2} s. Ensuite, la tension étant stabilisée, le phénomène est de nouveau représenté par l'équation différentielle (4) avec $V_1 = V_0 + \Delta V$, la nouvelle condition initiale q_0 étant donnée par la valeur maximale atteinte par q dans la phase précédente.

On a tracé la courbe $q - q_0 = f(t)$ avec $R_g C$ comme unité de temps (fig. 5) :

a) dans le cas d'une variation de tension instantanée (courbe I).

b) dans le cas d'une variation linéaire avec $\tau = 10$ et en prenant une variation maximale de tension égale à la variation invoquée dans I (courbe II).

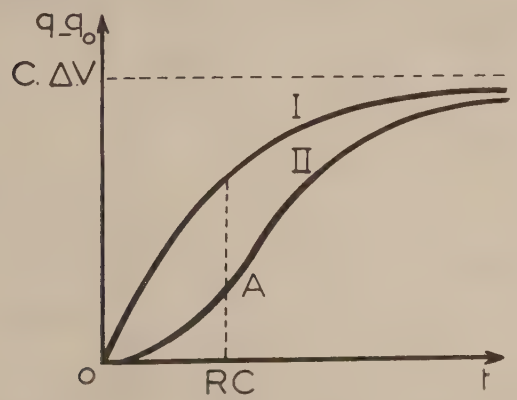


Fig. 5.

La courbe II part tangentiellement à l'abcisse. La partie OA correspond à une variation linéaire telle qu'en $t = R_g C$, la tension ait augmenté de ΔV.

Il n'y a pas de différence essentielle dans les résultats mais un simple retard quand la variation met un temps appréciable à s'établir.

Le galvanomètre a une période de l'ordre de 3 s. On peut estimer que pour une décharge se produisant en 0,1 s, il se comporte en balistique. La valeur de $R_g C$ peut varier considérablement suivant la résistance de l'échantillon qu'on étudie et surtout suivant le montage surface ou sandwich qu'on utilise. Il ne peut guère descendre au-dessous de 0,01 s. Dans ce cas la charge Q qui traverse le galvanomètre avant son démarrage est pratiquement la charge maximale.

$$Q_{max} = - K \frac{R_g C}{r_g} \Delta V.$$

En appelant σ' la sensibilité balistique, elle entraîne une déviation

$$D_b = - \sigma' K \frac{R_g C}{r_g} \Delta V.$$

La déviation due au courant continu est, σ étant la sensibilité ordinaire

$$D_c = \sigma \frac{K R_g V_0}{R_e r_g}.$$

D'où le rapport

$$\frac{D_b}{D_c} = - \frac{\sigma'}{\sigma} C R_e \frac{\Delta V}{V_0}$$

On sait qu'à l'amortissement critique, T_0 étant la période propre du galvanomètre

$$\frac{\sigma'}{\sigma} = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{T_0} \quad \text{ici voisin de 1.}$$

D'où

$$\frac{D_b}{D_c} \# R_e C \frac{\Delta V}{V_0}. \qquad (6)$$

Si on admet comme possible un

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 10^{-3} \qquad \text{on a} \qquad \frac{D_b}{D_c} = R_e C \, 10^{-3}.$$

On voit que $R_g C = 0{,}01$ et $R_e = 10^4 R_g$ entraînent $R_e C = 10^2$ et $\frac{D_b}{D_c} = 10^{-1}$.

Ainsi une variation brusque de tension de l'ordre du $\frac{1}{1\,000^e}$ entraîne un déplacement du spot de 10 %.

L'augmentation de R_g améliore légèrement la situation car en augmentant $R_g C$ on diminue la charge Q qui passe dans le galvanomètre dans les conditions de fonctionnement en balistique et l'expression (6) est multipliée par un facteur inférieur à l'unité. Toutefois, la charge, même en passant plus lentement cause une perturbation importante et d'autre part R_g doit rester très inférieur à R_e d'après le principe même de la mesure.

Quant à C, on lui a attribué jusqu'à présent une valeur faible, très favorable, qui se rencontre seulement dans les cellules de surfaces. Les cellules de volumes peuvent avoir des capacités beaucoup plus importantes avec lesquelles une variation de $\frac{\Delta V}{V_0}$ de 10^{-3} rend toute mesure impossible.

En conclusion, la seule ressource est de construire un générateur haute-tension, dans lequel les variations de tension sont pratiquement impossibles.

Alimentation en tension continue.

Il faut disposer d'un générateur 0-2 000 volts; un débit de 1μA est suffisant. Les exigences de stabilité que nous avons mises en évidence excluent l'emploi des générateurs stabilisés alimentés sur secteur : le générateur CRC modèle ALS 349 n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Nous avons construit un générateur fonctionnant d'après le principe suivant. La tension fournie par un accumulateur est hachée par un oscillateur à transistors; un transformateur fournit la haute tension qu'on redresse. L'ondulation résiduelle de la tension de sortie ne dépasse pas 0,05 %. La stabilité parfaite est égale à celle de l'accumulateur, les transistors travaillant en commutation.

Détails de réalisation.

Le tube électromètre, les résistances, l'échantillon étudié sont fixés sur une plaque d'acier de 15 mm d'épaisseur. Le tube est blindé électromagnétiquement et électrostatiquement par une enveloppe en acier doux de 15 mm d'épaisseur.

L'échantillon est blindé électrostatiquement par une enveloppe en dural de 5 mm d'épaisseur. Cette enveloppe amovible peut être bloquée sur l'enveloppe inférieure.

On a représenté dans le schéma (fig. 6) le support d'échantillon qui repose sur deux piliers massifs en téflon. La résistance R_g logée dans un pilier peut être immédiatement changée. Le schéma précise la liaison de la grille de mesure non brochée à l'échantillon. Les axes des potentiomètres de réglage sont accessibles de l'extérieur. Pour des mesures de sécurité la haute tension ne peut normalement être mise qu'après la mise en place du blindage supérieur. Une tubulure permet un balayage d'azote.

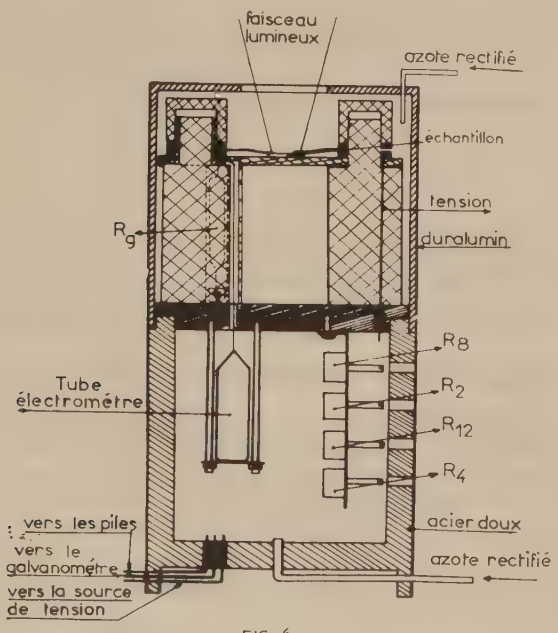


FIG. 6

Optique de l'appareillage.

a) *Description.*

La source lumineuse est une SP 500 Philips à flux dirigé. Elle est montée sur un monochromateur Physique et Industrie à optique de quartz.

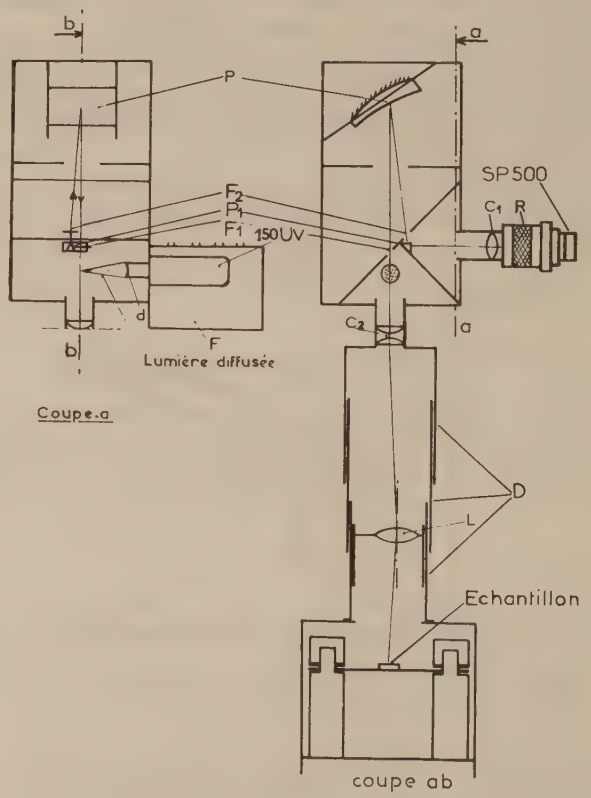


FIG. 7

Le schéma (fig. 7) permet de suivre la marche du rayon lumineux. Le condenseur C_1 et le prisme à réflexion totale P_1 donnent une image de l'arc sur la fente d'entrée F_2.

Le système dispersif P (système Desvignes) envoie sur le plan de la fente de sortie F_1 une image de F_2 décomposée spectralement. Les longueurs d'onde sélectionnées sont reprises par un condenseur C_2. Une lentille L donne une image de F_1 située sur l'échantillon. Le condenseur C_2 et le blindage du porte-échantillon sont reliés par un système de tubes télescopiques. La latitude du réglage de la lentille L permet d'obtenir une image dont les dimensions extrêmes sont 12×2 mm² et 24×4 mm²

b) *Mesure du flux lumineux.*

La mesure du flux lumineux est faite avec une thermopile. La sensibilité des thermopiles est insuffisante pour qu'on puisse les utiliser pendant une mesure en envoyant sur elles une fraction faible et connue du rayonnement, tandis que les photodiodes qui ne mesurent pas l'énergie fonctionnent bien avec un rayonnement extrêmement faible. On doit donc préalablement étalonner une photodiode, ici une 150 UV Miniwatt Dario, en mesurant simultanément et pour chaque longueur d'onde l'énergie reçue par la thermopile mise à la place de l'échantillon et le courant engendré dans une photodiode recevant une infime fraction du rayonnement à mesurer. Ce courant étant proportionnel au flux lumineux, on peut établir un tableau de correspondance entre son intensité et l'énergie du rayonnement pour chaque longueur d'onde. Il est approximativement représenté par la courbe I de la figure 8.

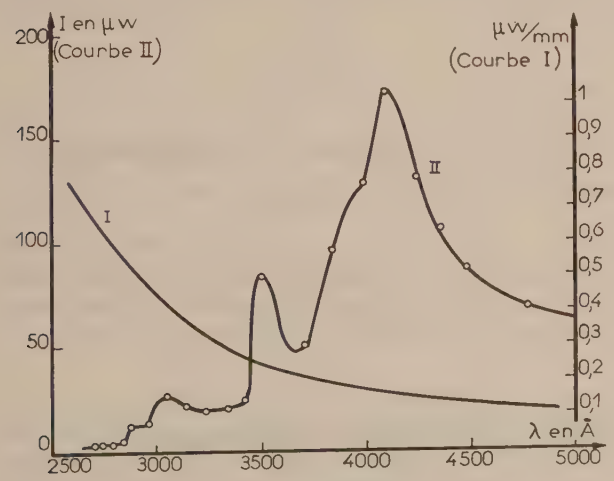


FIG. 8.

On a porté en ordonnées le rapport de l'énergie mesurée par la thermopile et exprimée en microwatts à l'intensité du courant mesuré par la photodiode et exprimé en unités arbitraires (déviation du galvanomètre). Dans le domaine exploré, la sensibilité de la photodiode croît avec la longueur d'onde et son maximum est situé au delà de 5 000 Å.

A titre indicatif, on a reporté dans la courbe II l'émission de la lampe SP 500.

c) *Détails de réalisation.*

Ces mesures nécessitent d'abord un positionnement rigoureux de l'échantillon. Le support entièrement réalisé en téflon et représenté dans la figure 9 est utilisé dans le cas des cellules de surface. La

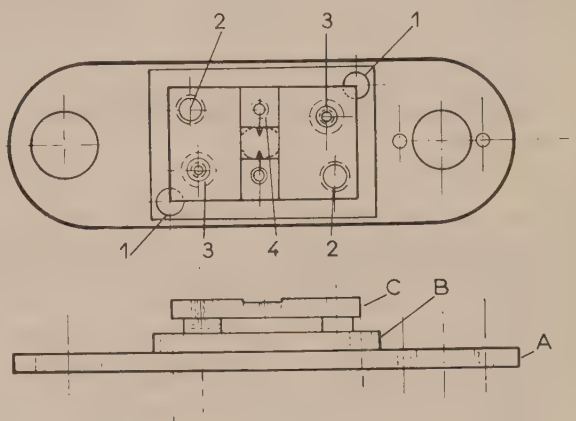


FIG. 9.

plaquette A joint les piliers amenant la haute tension. Celle-ci arrive ensuite aux petits cylindres 3 fixés sur la plaque B. Les fils qui en repartent aboutissent aux électrodes de l'échantillon qui est placé entre les plaques B et C. La plaque C comporte en 4 un diaphragme réglable qui délimite la tache lumineuse. Elle porte des trous 2 par lesquels elle s'emboîte sur les axes correspondants de la plaque B. L'ensemble B-C est positionné une fois pour toutes sur A au moyen des axes réglables 1.

L'échantillon lui-même est de préférence un monocristal ou dans des essais plus récents une pastille obtenue par compression à 270 kg/cm² du composé pulvérulent. Dans l'étude de la photoconductivité de surface, les électrodes en argent sont obtenues par évaporation d'une solution colloïdale déposée au pinceau sur l'échantillon. Les fils amenant la tension sont enrobés dans la laque. Dans ces conditions, les contacts ont paru satisfaisants. L'écart entre les électrodes est de 1 mm et leur longueur de 10 mm.

Le rapport de ces dimensions est fixé par les caractéristiques du monochromateur. Il ne pourrait être modifié qu'en compliquant l'optique. Bien

qu'un espacement de 1 mm soit difficile à réaliser avec précision, son accroissement entraînerait pour l'autre dimension une grandeur supérieure à celle de nos échantillons et il en résulterait une perte d'énergie lumineuse.

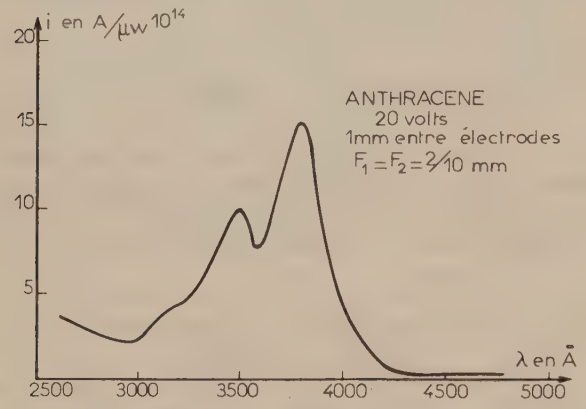


FIG 10

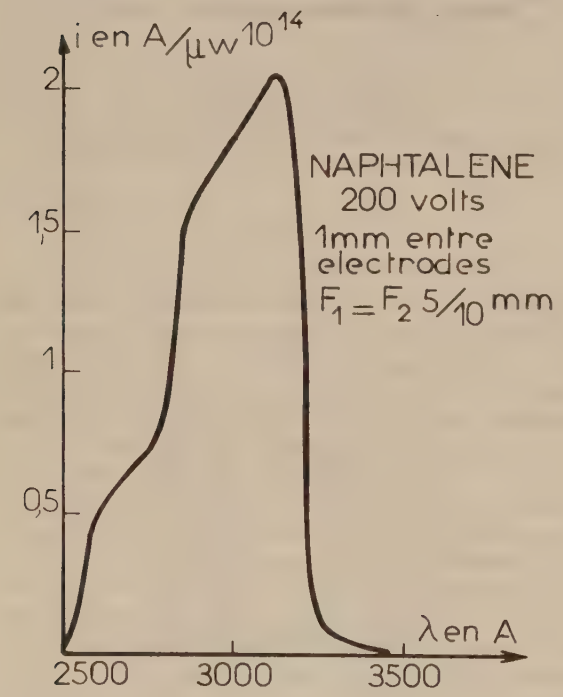


Fig. 11.

Pour la mesure du flux lumineux par la thermopile, l'ensemble B-C du support d'échantillon est remplacé par un montage comprenant un petit miroir aluminé incliné à 45° qui renvoie le faisceau dans l'axe de la thermopile. Une lentille est associée à la thermopile pour focaliser le faisceau sur les thermocouples. En raison de l'ouverture insuffisante de la thermopile on associe au miroir un diaphragme qui divise le faisceau en 2 parties égales dont une seule est utilisée. Comme on peut vérifier à l'aide de la thermopile l'égalité des 2 parties, cette division n'entraîne pas d'erreur appréciable.

Nous utilisons une thermopile Kipp E5. Elle fournit une tension de 1μV pour 10 μW reçus. La mesure de la tension est faite avec un galvanomètre Sefram LTO dont la sensibilité est de 4.10^{-9} A /mm. Les résistances internes du galvanomètre et de la thermopile étant respectivement 49 et 40 Ω la sensibilité est donc 3,6 μW /mm.

La photodiode et son dispositif d'amplification sont placés dans un blindage fixé directement sur le monochromateur (fig. 7, F).

Sans discuter ici les résultats obtenus, nous donnons à titre d'exemple les courbes de réponse spectrale de l'anthracène, du naphtalène et du triphénylène (fig. 10, 11, 12). Le dernier résultat est inédit. Les deux autres s'accordent qualitativement avec les résultats publiés par d'autres auteurs.

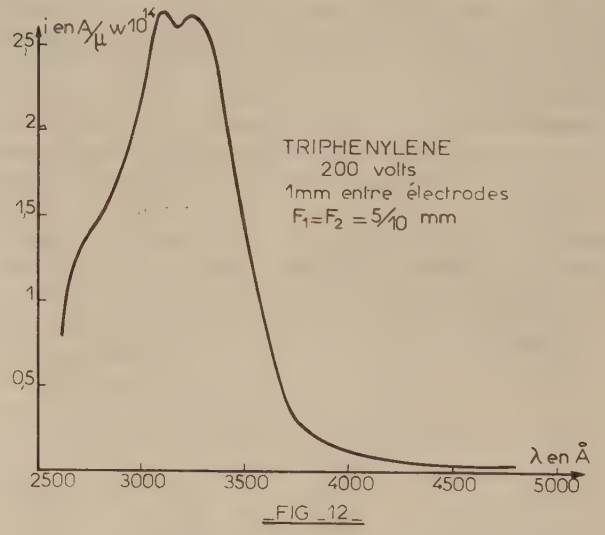


FIG 12

On a porté en abscisse la longueur d'onde utilisée et en ordonnée le rapport intensité du courant *i* traversant l'échantillon à l'éclairement reçu E.

Etude de la reproductivité des mesures.

La valeur qui figure en ordonnée dans les courbes de réponse spectrale est le rapport des 2 grandeurs *i* et E, dont nous allons étudier séparément la reproductibilité.

A) La reproductibilité de i dépend d'abord de celles des grandeur qui le définissent : $i = \frac{V}{R_e}$.

La tension V peut être mesurée au moyen d'un potentiomètre avec une précision de l'ordre du $\frac{1}{1\,000}$. Quant à R_e, si on admet que la qualité des contacts est invariable, sa reproductibilité est celle de l'espacement des électrodes. Nous avons été amenés à le rendre égal à 1 mm, et nous l'estimons réalisé à 5 %. Une technique de préparation des cellules plus élaborée permettrait d'améliorer cette précision. On peut donc négliger actuellement l'erreur sur la détermination de V. D'où $\frac{\Delta_1 i}{i} = 0{,}05$.

Par ailleurs, le courant i ainsi défini est finalement calculé par la formule $Dmm = C^{te}.\ R_g\, i$.

La constante est déterminée par un étalonnage qu'on doit refaire après quelques jours d'utilisation. Elle intervient donc dans la reproductibilité. Cette constante : $C^{te} = \frac{D_e}{V_e}$ résulte de la mesure d'une tension V_e et d'une déviation D_e. Comme précédemment, on peut négliger l'erreur commise sur la détermination de la tension de sorte que

$$\frac{\Delta C^{te}}{C^{te}} = \frac{\Delta D_e}{D_e}.$$

La résistance R_g étant très stable et possédant un coefficient de température négligeable, l'erreur commise dans la mesure de i réside finalement dans la lecture de 2 déviations de galvanomètre, la fidélité de ceux-ci étant excellente

$$\frac{\Delta_2 i}{i} = \frac{2\Delta D}{D}.$$

La lecture peut être faite à 0,1 mm près donc $\frac{\Delta D}{D} \leqslant 0{,}005$ pour $D \geqslant 20$ mm ce qui est ordinairement le cas. Finalement

$$\frac{\Delta_2 i}{i} = 0{,}01 \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta i}{i} \leqslant \frac{\Delta_1 i}{i} + \frac{\Delta_2 i}{i} = 0{,}06.$$

B) On constate que des mesures de flux avec la thermopile répétées dans un court intervalle de temps présentent une dispersion de l'ordre de 5 % si le positionnement de la thermopile est refait après chaque mesure et une dispersion quasi-nulle si la thermopile n'est pas touchée.

Par ailleurs, le réétalonnage de la photodiode avec la thermopile poursuivi pendant un an n'indique jamais de variation supérieure à 5 %. On peut en conclure que seul le positionnement de la thermopile est difficilement reproductible tandis que la réponse de la photodiode est remarquablement constante. Ce résultat s'explique aisément en raison de la grandeur assez critique de l'ouverture de la thermopile par rapport à celle du faisceau utilisé. Il est donc préférable de ne pas refaire l'étalonnage de la photodiode pendant les mesures que l'on peut comparer. Ainsi, l'incertitude causée par le positionnement de la thermopile ne joue que sur la valeur absolue du flux. En admettant que le courant de la photodiode est bien proportionnel au flux, la reproductibilité est ramenée à celle de la lecture des déviations du spot, soit comme précédemment à 0,5 %.

Conclusion.

On peut conclure de cet examen que les mesures proprement dites sont reproductibles à mieux que 7 %, la partie la plus importante de l'imprécision provenant de la réalisation imparfaite de la cellule de mesure, ce qui n'est pas sans remède.

Si on confronte cette conclusion relativement favorable aux résultats que l'on obtient effectivement, on constate que leur dispersion est supérieure. Ceci met en évidence qu'il existe d'autres facteurs indépendants de l'appareillage, plus difficilement chiffrables et qui sont inhérents au phénomène de la photoconductivité. Il faut citer particulièrement l'état de la surface qui influe sur la fraction du rayonnement réellement absorbé donc utile, l'état de l'atmosphère qui surmonte le cristal... etc.

Cette étude préliminaire avait essentiellement pour but de préciser la part maximum que l'on peut attribuer à l'appareillage dans l'analyse de la dispersion des résultats.

Elle met en évidence que l'on peut mesurer avec une bonne précision des intensités très faibles jusqu'à 10^{-16} A.

Dans ces conditions, on peut penser qu'il serait possible de faire des mesures avec un rayonnement moins intense ce qui permettrait d'utiliser un monochromateur plus dispersif et une surface éclairée plus grande. Une difficulté se présente néanmoins si on veut alors exprimer les éclairements en unités énergétiques. La sensibilité des thermopiles est assez faible et même l'emploi des meilleurs galvanomètres ne permettra pas de mesurer des rayonnements 100 fois plus faibles que ceux que nous utilisons. Le problème du monochromateur devra être réétudié. Par ailleurs, vu la nécessité de perdre le moins de lumière possible, il serait utile de disposer

comme dans les spectrographes Raman enregistreurs d'une optique donnant de l'arc une image dont les proportions soient celles de l'échantillon et non celles de l'arc.

Nous pouvons donc améliorer la partie optique de l'appareillage. Mais d'ores et déjà, nous pouvons sans ambiguité distinguer les problèmes dus à la complexité de la photoconductivité de ceux dus aux difficultés des mesures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Byck et Bork. — *Ber. Deut. Physik. Ges.*, 1910, **8**, 621.
(2) Meier. — *Z. Phys. Chem.* 1958, **208**, 340-360.
(3) Kommandeur, Korinek et Schneider. — *Canad. J. Chem.*, 1957, **35**, 998-1001.
(4) Kommandeur, Korinek et Schneider. — *Canad. J. Chem.*, 1958, **36**, 607.
(5) Lyons, Bree et Morris. — Proc. of 1957 Conference on Carbon.
(6) Akamatu et Inokuchi. — *J. chem. Phys.*, 1950, **18**, 6.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique.*
Dépôt légal 2e trimestre 1965. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND LUISANT-CHARTRES.

Imprimé en France

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DE QUELQUES COMPOSES AROMATIQUES SOUS FORME CRISTALLINE ET AGGLOMEREE

INTRODUCTION

Nous allons exposer ici, les résultats obtenus avec des cristaux et des poudres comprimées en pastilles. Les composés étudiés sont : le naphtalène, l'anthracène, le triphénylène et le pyrène.

Une limitation pratique des études de photoconductivité effectuées sur les cellules de surface est imposée par la nécessité d'obtenir les substances étudiées à l'état de monocristal. La préparation d'un monocristal est toujours une opération longue et aléatoire. Parfois même, il est impossible de réunir l'ensemble des conditions nécessaires à sa formation. Nous nous sommes proposés de rechercher s'il était possible de faire des études significatives en dehors de l'état de monocristal. Des couches polycristallines sublimées ont été utilisées (1, 2, 3, 4, 5)*; d'autre part, on sait, par les mesures de résistivité faites par divers auteurs sur des poudres, qu'on obtient des résultats reproductibles avec celles-ci, lorsqu'elles sont suffisamment comprimées.

* La bibliographie est placée à la fin de cette partie

ETABLISSEMENT ET VALIDITE DES COURBES

Une courbe de réponse spectrale est tributaire de nombreux paramètres dont les uns caractérisent l'échantillon, et les autres, les conditions de la mesure.

Parmi les premiers, nous citerons la pureté de l'échantillon, son état cristallin ou non cristallin et l'état de sa surface.

En ce qui concerne les seconds, nous rappellerons que deux dispositions principales sont utilisées. Dans l'une, l'échantillon placé entre les deux électrodes est éclairé à travers l'une d'elles, c'est la cellule de volume. Dans l'autre, les deux électrodes sont placées du meme coté, sur la surface éclairée, c'est la cellule de surface. Jusqu'à présent les études ont été faites sur des substances cristallisées et les résultats dépendent de l'orientation des axes du cristal par rapport au champ électrique. Il faut préciser, en outre non seulement la nature des électrodes, mais aussi leur distance et la répartition du rayonnement lumineux.

Nous avons du renoncer à comparer quantitativement nos résultats avec ceux de la littérature ; d'une part parce que, comme nous l'avons vu, les mesures absolues étaient encore trop fortement entachées d'erreurs , d'autre part, parce que les auteurs ne donnent pas de description précise de leurs conditions de mesure.

Cependant, notre appareillage permettant d'effectuer des mesures reproductibles à 7 % près, nous avons pu comparer les résultats obtenus avec les cristaux, aux résultats que donnent les mêmes composés agglomérés en pastilles.

I - ETABLISSEMENT D'UNE COURBE DE REPONSE SPECTRALE

Nos échantillons étaient étudiés le plus rapidement possible après polissage, clivage ou pastillage. Nous nous sommes limité pour chaque corps à l'échantillon le plus pur que nous pouvions obtenir. Nous préciserons ce point le moment venu. Nous avons réalisé uniquement des montages en cellule de surface avec un écartement d'électrodes de 1 mm. Nous n avons pas étudié l'influence de l'orientation des axes du cristal par rapport

au champ électrique. L'éclairement était uniforme sur toute la surface entre électrodes. Quant à la nature de l'atmosphère où baignait l'échantillon, nous avons choisi celle qui donnait les résultats les plus reproductibles : l'azote pur et sec.

Nous avons fait une étude préliminaire sur l'anthracène, en mesurant l'intensité du courant, l'éclairement reçu par l'échantillon et la longueur d'onde des radiations utilisées.

Pour établir une réponse spectrale, on porte l'intensité du photocourant en fonction de la longueur d'onde ; nous préciserons pour chaque courbe, la largeur spectrale de fente du monochromateur. Elle est, en général, de 150 ou 350 Å, correspondant à des largeurs mécaniques de fente de 2/10 ou 5/10 de mm

La courbe de la figure 10 (première partie) donne la variation de l'intensité du photocourant pour un champ électrique donné, ramené à un meme éclairement énergétique, en fonction de la longueur d'onde. On aura des résultats reproductibles à condition d'utiliser toujours le produit dans un meme état de pureté.

La reproductibilité des mesures est aussi fonction de celle de l'atmosphère où baigne l'échantillon. L'oxygène et la vapeur d'eau ont une action importante sur le courant d'obscurité (6, 7) et sur le photocourant (6, 11), comme nous avons pu le vérifier. En conséquence, toutes nos mesures ont été faites sous courant d'azote rectifié.

II VALIDITE DES COURBES DE REPONSE SPECTRALE

Nous avons vu que l'ordonnée des courbes de réponse spectrale représentait l'intensité du photocourant ramené à un éclairement unité. Cette grandeur n'est valable que si le photocourant est une fonction linéaire de l'éclairement. L'étude de ce point montre qu'on peut écrire $i = k \mathcal{E}$

i : intensité de photocourant

$\mathcal{E}$: éclairement énergétique

La grandeur $\frac{i}{\mathcal{E}}$, ordonnée de nos courbes n'a donc pas de signification physique rigoureuse Cependant, n est assez proche de 1 et l on peut considérer que $\frac{i}{\mathcal{E}}$ représente bien l'intensité de photocourant correspondant à l'unité d'éclairement.

D'autre part, nous allons comparer cette courbe, obtenue avec une tension de 20 volts et 1 mm entre électrodes, soit un champ électrique de 200 volts / cm et des courbes obtenues avec des champs électriques différents. Cette comparaison n'est significative que dans la mesure ou l'on peut passer par affinité d'une courbe correspondant

à un champ électrique E_1, à une courbe correspondant à un champ électrique E_2. L'étude du photocourant en fonction de E donne $i = kE^p$ pour une longueur d'onde donnée. Le rapport d'affinité sera donc $(\frac{E_1}{E_2})^p$ à condition que k et p ne dépendent pas de la longueur d'onde, ce que nous avons vérifié.

Les lois de variation du photocourant avec l'éclairement et le champ, ne sont donc pas strictement linéaires, et rendent aléatoire la présentation des résultats sous une forme indépendante des conditions expérimentales. Il est donc impossible de comparer en détail les résultats de divers auteurs, nous pouvons seulement constater un accord qualitatif.

Pour les seuils de photocourant qui sont uniquement tributaires de la définition qu'on leur donne (en général, c'est la longueur d'onde pour laquelle le photocourant est tombé au moins au 1/10 de sa valeur maximale), il est plus facile d'établir des comparaisons, en tenant compte toutefois de la largeur spectrale des faisceaux utilisés pour les mesures : un faisceau trop peu monochromatique conduisant à des résultats erronés.

Les conditions d'étude étaient les suivantes : 200 mg de produit, broyés en poudre fine, étaient pastillés sous une pression de 270 kg/cm^2. On obtenait un disque généralement compact et résistant de 2 mm d'épaisseur environ et 12 mm de diamètre. Ces dimensions permettaient de déposer sur la pastille les électrodes de laque d'argent longues de 10 mm et distantes de 1 mm, puis de la mettre en place sur le support en téflon de la même manière qu'un cristal.

De façon générale, les pastilles sont plus sensibles à l'oxygène et à la vapeur d'eau que les cristaux, et il faut les soumettre à un balayage d'azote R, d'une heure au moins, avant de procéder à la mesure qui se fera en maintenant le courant d'azote. On a remarqué que l'on obtenait bien plus rapidement une valeur stable du photocourant en éclairant l'échantillon avec une radiation fortement absorbée, lors du balayage préalable d'azote.

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons décrire les mesures effectuées pour chaque corps, puis commenter l'ensemble des résultats réunis en un tableau.

I - ETUDE DU NAPHTALENE

Nous avons utilisé du naphtalène Prolabo «pur» repurifié par la méthode de fusion de zone par Monsieur HOUSTY au Laboratoire de Cristallographie du Professeur GAY de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Cette technique présente l'avantage de donner un produit très pur et sous forme de cristaux de dimensions suffisantes pour nos études. La fluorescence retardée, effectuée par Monsieur Y ROUSSET au Laboratoire d'Optique Moléculaire du Professeur ROUSSET de la Faculté des Sciences de Bordeaux a montré que la fraction molaire d'anthracène dans le naphtalène purifié était de l'ordre de 10^{-12}.

Les conditions expérimentales étaient les mêmes pour une pastille et un cristal, soit un champ de 2000 V/cm et une largeur spectrale de fente de 350 Å. Cette dernière valeur est très grande, mais le naphtalène a un effet photoconducteur faible, et dont la limite est située à 3300 Å. Or, en dessous de 3300 Å l'émission de la lampe SP 500 est faible (courbe II figure 8 (première partie) obtenue avec une largeur spectrale de fente de 350 Å).

Nous avons vu qu'une réponse spectrale est caractérisée par deux données : intensité du maximum de photoréponse et seuil de photoconductivité, c'est-à-dire valeur maximale de la longueur d'onde donnant un photocourant. La largeur spectrale de fente est trop grande pour que nous puissions prendre en considération la forme de la courbe.

Les figures 1 et 2 donnent les réponses spectrales du naphtalène en cristal et en pastille. L'intensité maximale exprimée en Ampère par microwatt d'énergie lumineuse reçue est environ 10 fois plus grande pour le cristal que pour la pastille. Le seuil de photoconductivité est le même pour les deux formes et coïncide avec la limite supérieure de la bande d'absorption d'une solution de naphtalène dans l'éthanol, soit 3200 Å.

II - ETUDE DE L'ANTHRACENE

Le produit Serlabo «pur» a été repurifié par entraînement à la vapeur de glycol,

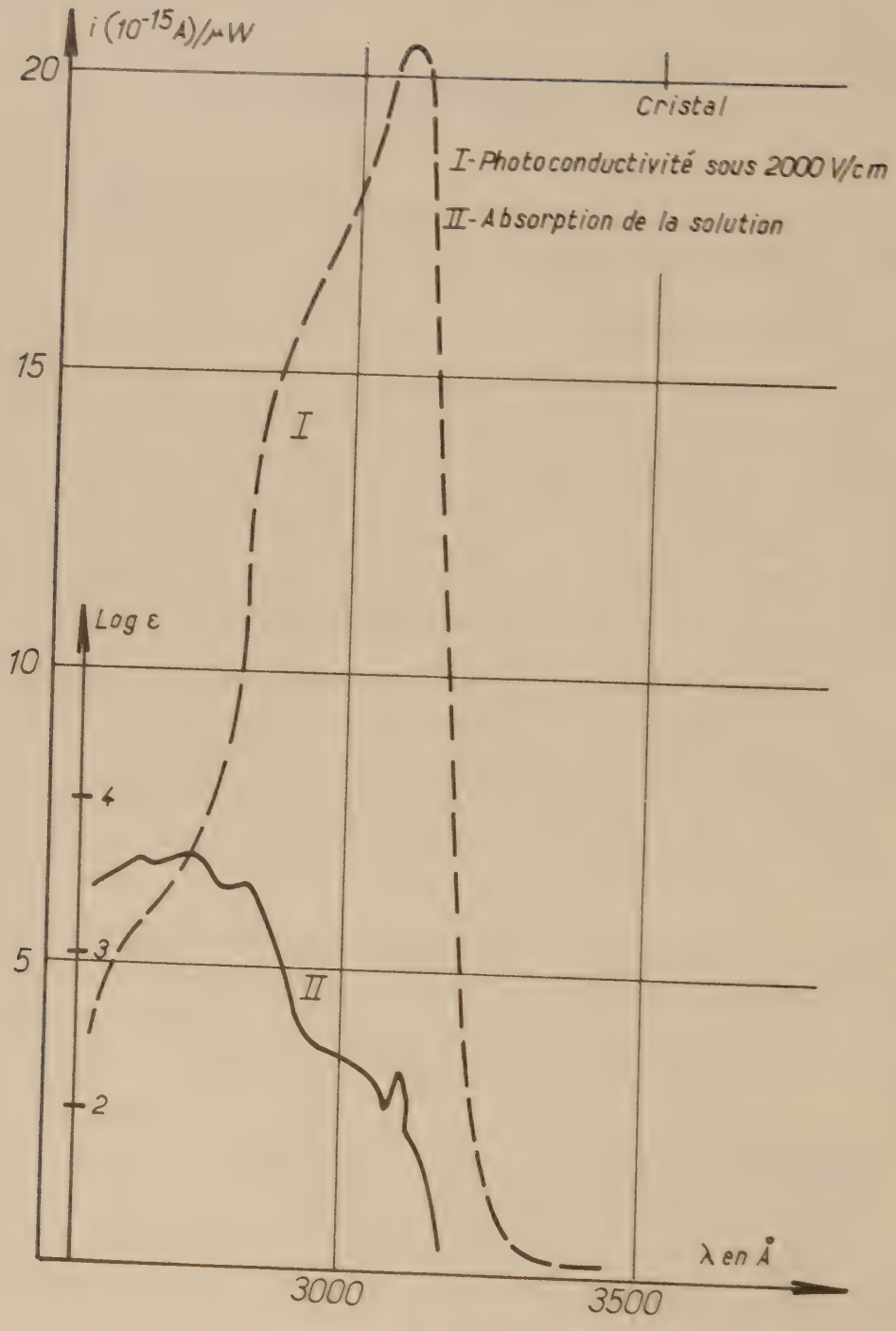


Fig.- 1 - NAPHTALENE

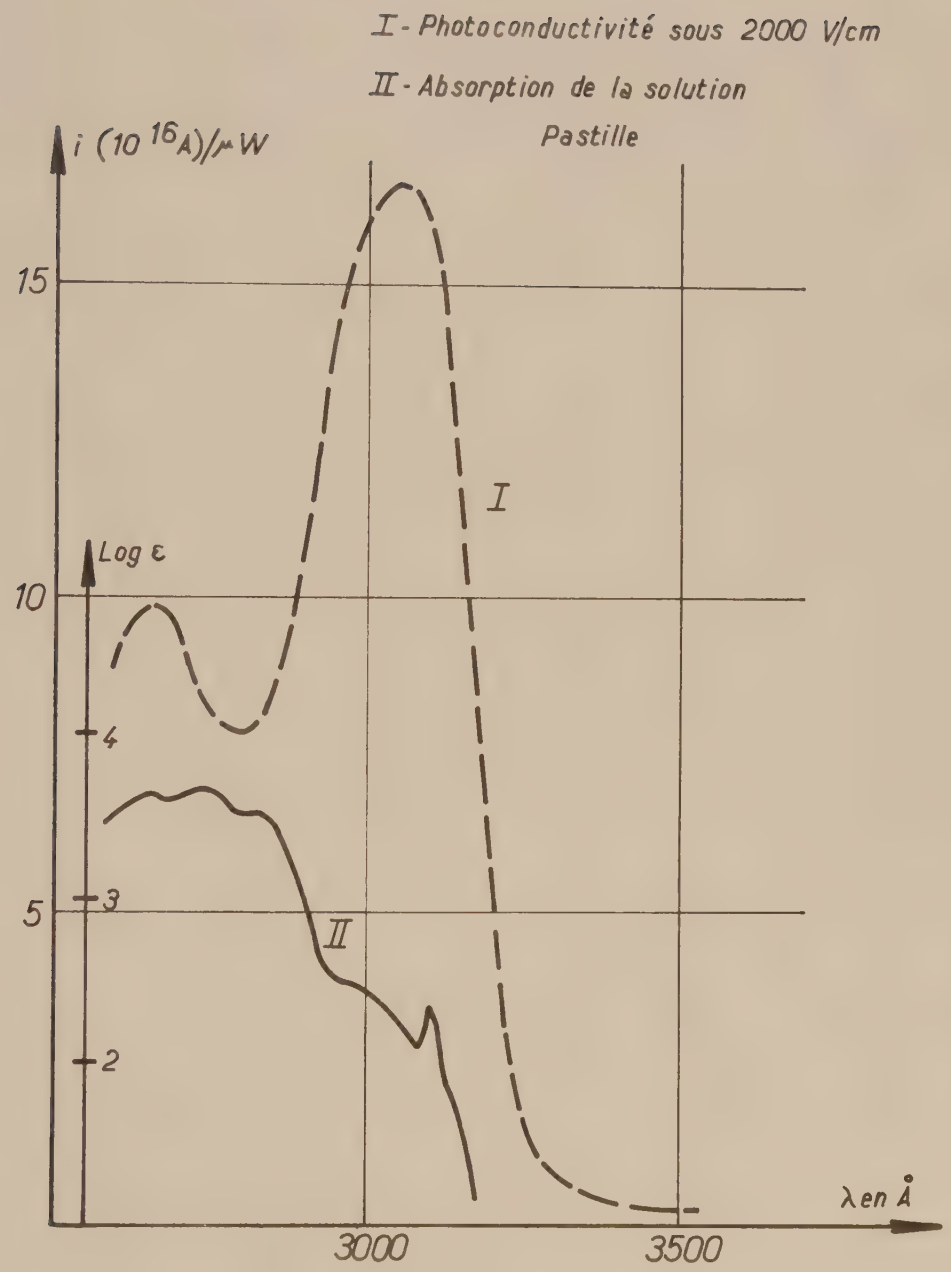


Fig.- 2 - NAPHTALENE

puis par chromatographie sur alumine avec l éther de pétrole comme éluant (voir annexe 1). La pureté a été déterminée par fluorescence retardée : l anthracène du départ contenait du tétracène dont les 9/10 étaient éliminés lors de l entraînement à la vapeur de glycol. Après chromatographie, la concentration en tétracène était inférieure à 10^{-8} gramme par gramme de produit. Les impuretés de masse inférieure à celle de l anthracène, non décelables par fluorescence retardée étaient en concentration inférieure aux seuils de sensibilité de l analyse classique. L anthracène ainsi purifié présentait la fluorescence violette.

La préparation de cristaux a été réalisée dans un four construit au laboratoire (voir annexe 2 et Mme FUMADELLES, diplôme, 16/2/65, Faculté des Sciences, Bordeaux).

Les figures 3 et 4 donnent les courbes de réponse spectrale d un cristal et d une pastille établies avec une largeur spectrale de fente de 150 Å et un champ de 200 V/cm pour le cristal et 2000 V/cm pour la pastille. Dans ce cas les intensités des maximums de photocourant par microwatt d'énergie lumineuse reçue sont égales. La pastille étant soumise à un champ 10 fois plus grand que le cristal, nous avons vu qu on peut dire qu elle est 10 fois moins photosensible.

On a aussi porté sur les figures 3 et 4, la courbe d'absorption d une solution d'anthracène dans le cyclohexane. Le seuil de photoconductivité du cristal coïncide avec la limite d absorption de la solution si on considère que la courbe d absorption a été établie avec une largeur spectrale de fente inférieure à 10 Å alors que nos mesures de photoconductivité sont faites avec une largeur de 150 Å. Pour la pastille, le seuil est moins net et il est de toute façon déplacé vers les grandes longueurs d onde de 400 Å environ.

III - ETUDE DU TRIPHENYLENE

Nous avons utilisé du triphénylène Prolabo « pur » que nous avons repurifié par chromatographie sur alumine, avec l éther de pétrole comme éluant. Le spectre Infra Rouge (Laboratoire du Professeur JOSIEN) et l étude polarographique (Madame FAVEDE du Laboratoire du Professeur PACAULT) du produit obtenu n ont pas décelé d impuretés. L obtention de cristaux ayant une surface suffisante (10×2 mm^2) s'est avérée très délicate, le triphénylène ayant une forte tendance à cristalliser en aiguilles. Nous avons pu cependant en obtenir par évaporation lente d une solution de triphénylène dans le diméthylformamide. Les détails de l opération sont exposés dans le diplôme de Madame FUMADELLES.

Pastilles et cristaux ont été étudiés dans les mêmes conditions, à savoir avec un champ électrique de 2000 V/cm et une largeur spectrale de fente de 350 Å. Dans

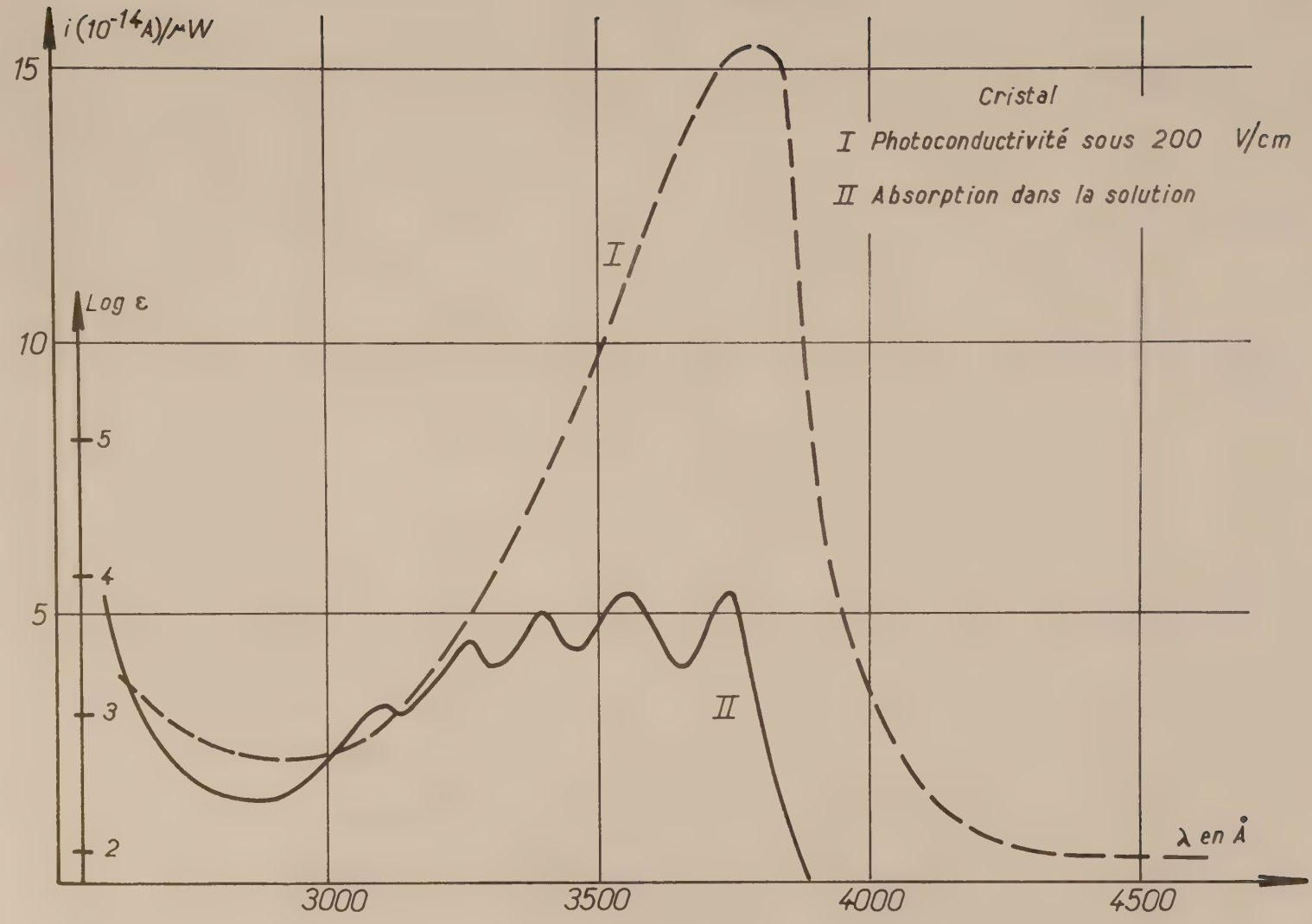


Fig.- 3 - ANTHRACENE

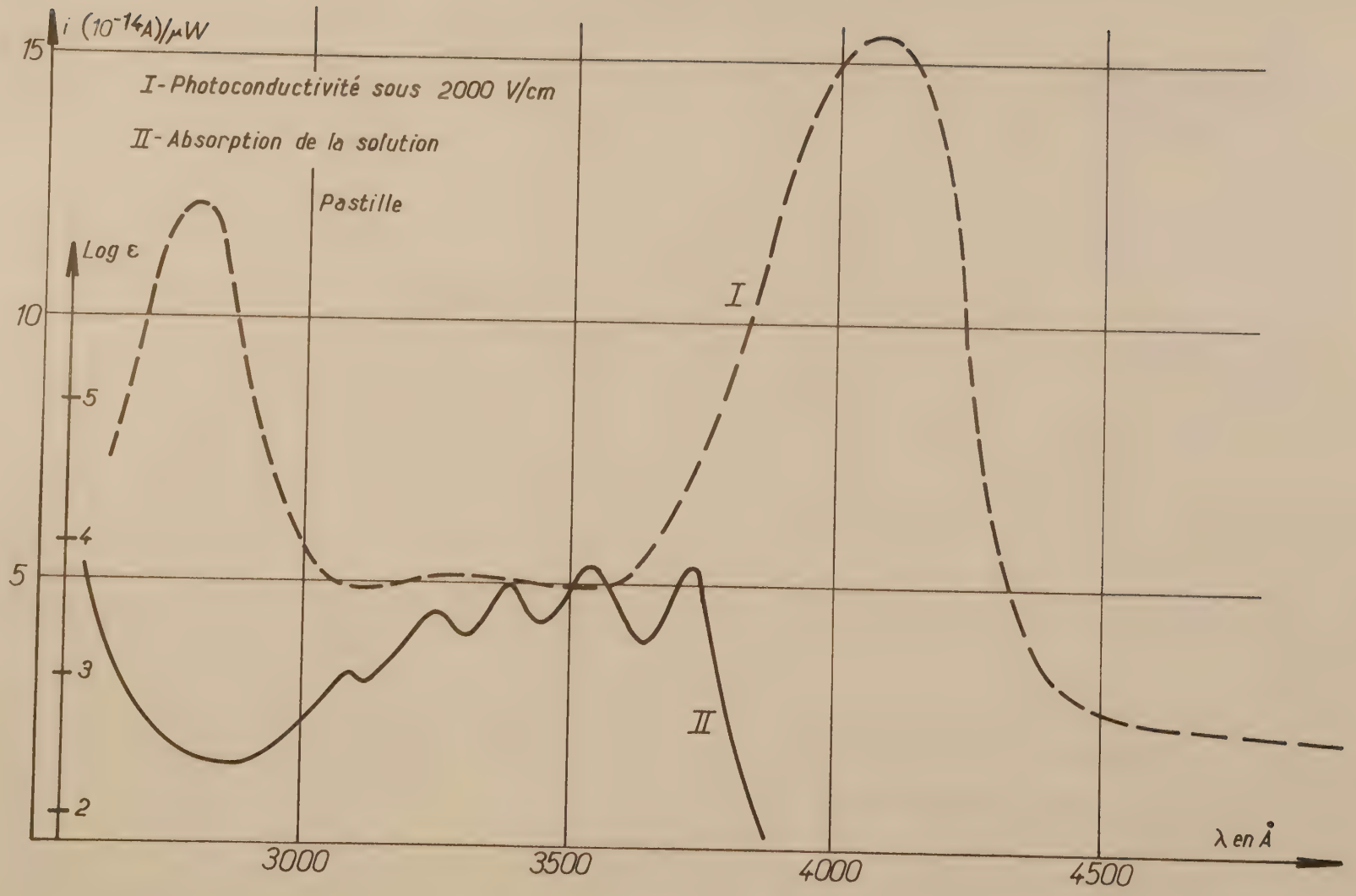


Fig.- 4 - ANTHRACENE

ces conditions, les réponses spectrales (figures 5 et 6) qui s'étendent sur 1500 Å sont peu détaillées. On remarque cependant que les maximums de photoréponse coincident vers 3200 Å, l'intensité étant 20 fois plus petite pour la pastille. Le seuil de photoconductivité de la pastille est légèrement déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Nous avons porté aussi la courbe d'absorption du triphénylène en solution dans l'éthanol. L'écart entre le seuil de photoconductivité et la limite d'absorption de la solution est plus important que pour les trois autres composés étudiés ; il n'est cependant pas assez grand pour qu'on puisse en tirer des conclusions

IV - ETUDE DU PYRENE

Le pyrène que nous avons utilisé nous a été fourni par le Laboratoire d'Optique Moléculaire. Il était sous forme de cristaux de dimensions suffisantes que nous avons utilisés tels quels ou bien pulvérisés, pour les pastiller ensuite.

Les conditions d'études étaient les suivantes : champ électrique 2000 V/cm, largeur spectrale de fente 150 Å.

Les réponses spectrales sont données sur les figures 7 et 8. Nous avons porté aussi la courbe d'absorption d'une solution de pyrène dans l'éthanol. Les seuils de photoconductivité pour la pastille et le cristal sont identiques et coïncident bien avec la limite de la bande d'absorption. Cependant, si l'on peut parler d'un seuil assez net pour le cristal, il n'en est pas de même pour la pastille.

V - DISCUSSION DES RESULTATS

Le tableau I réunit les principaux éléments pour une comparaison cristal pastille du point de vue de la photoconductivité. Nous allons en commenter les différentes données.

a) Courant d'obscurité

Une sensibilité plus grande était dans les possibilités de l'appareil, mais la grande valeur du photocourant nous interdisait de l'utiliser. En effet, il aurait fallu changer la résistance étalon Rg, entre la mesure du courant d'obscurité et celle du photocourant, ce qui aurait conduit à des manipulations du cristal inadmissibles en cours de mesure. La précision était donc médiocre et nous donnons des valeurs arrondies du courant d'obscurité, suffisantes cependant pour remarquer que les pastilles étaient, en général, plus résistantes que les cristaux. La dispersion des résultats montre la complexité du phénomène de conductivité dans les cristaux et

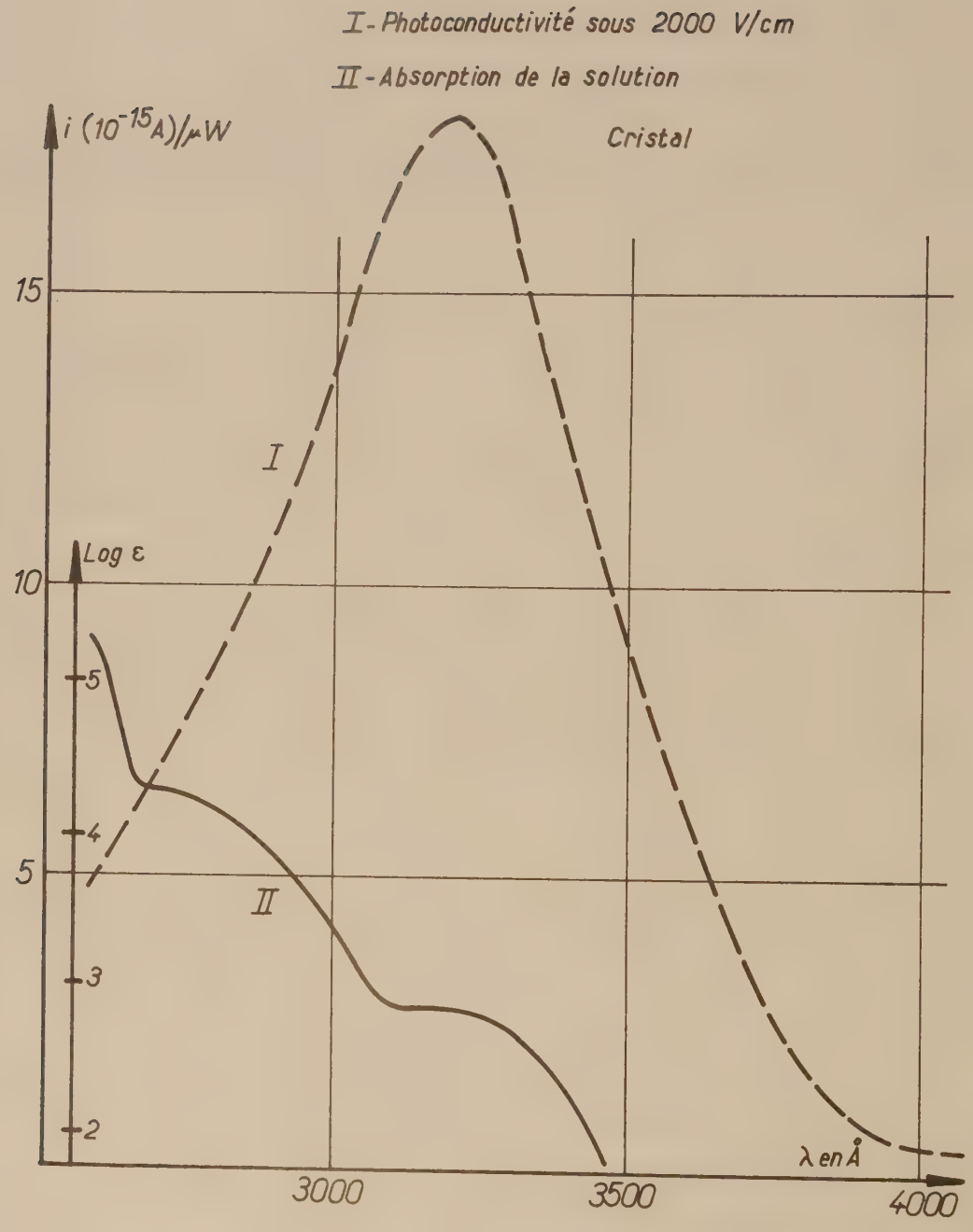


Fig.- 5 - TRIPHENYLENE

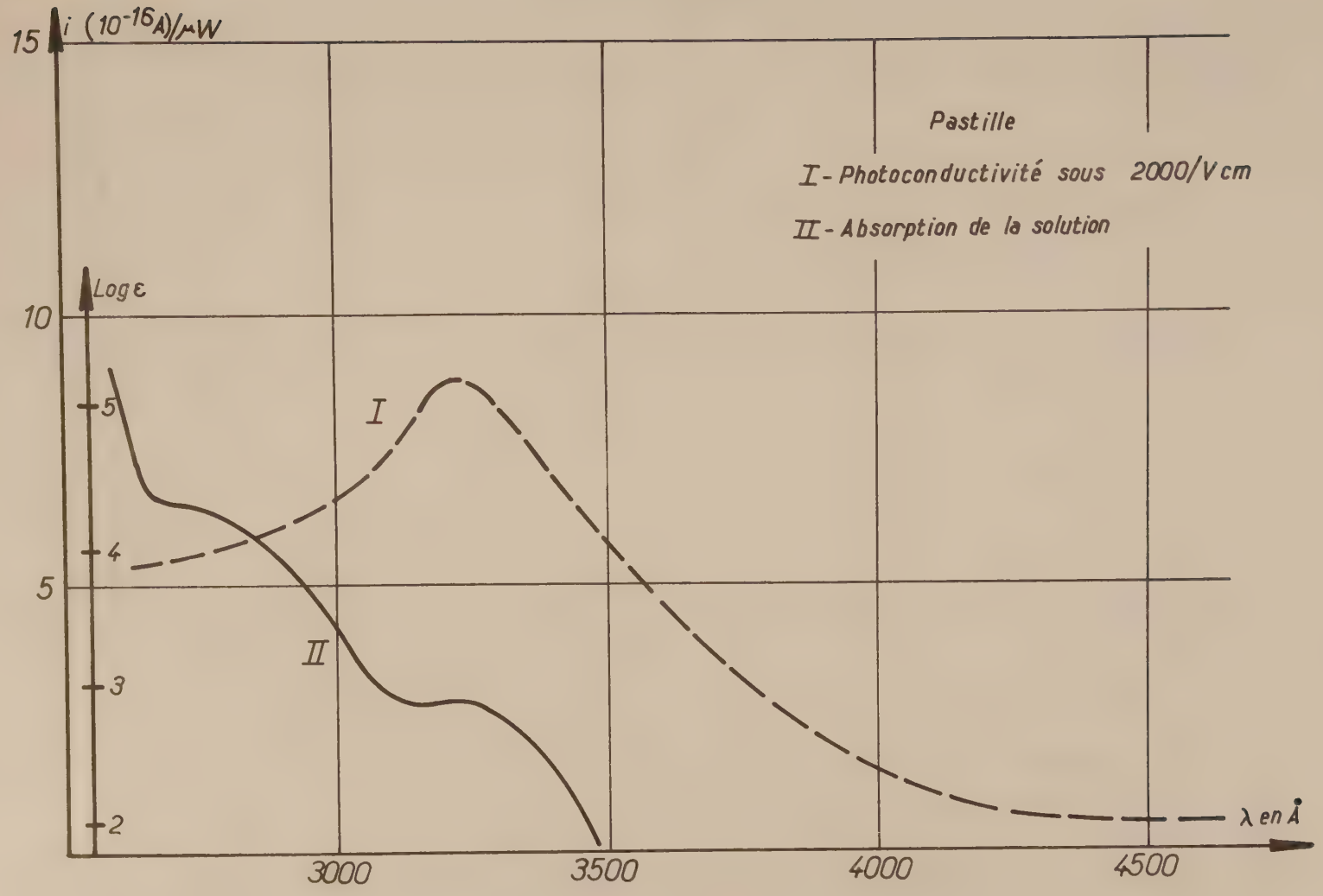


Fig.- 6 -TRIPHENYLENE

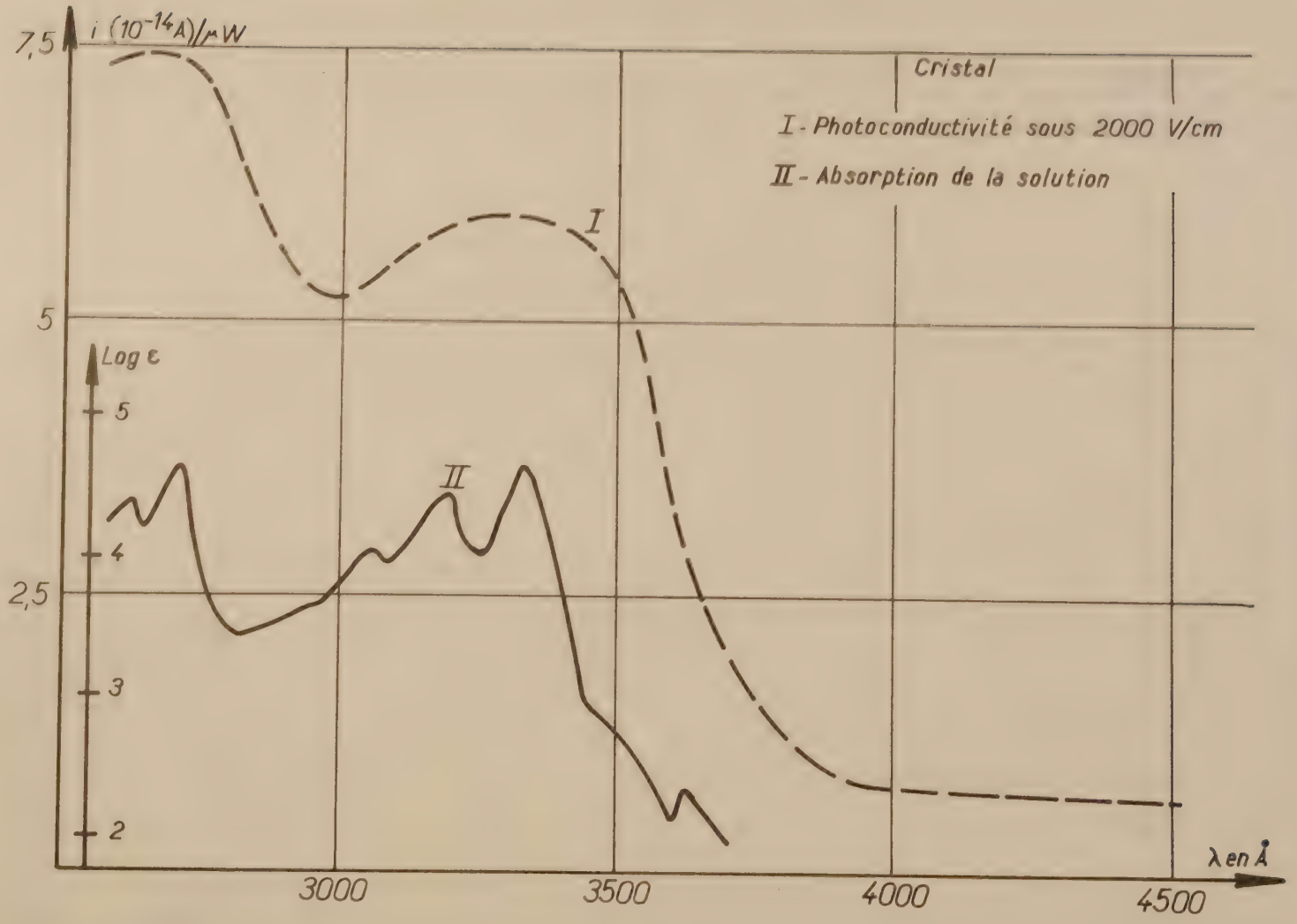

i (10⁻¹⁴A)/μW
7,5
5
2,5
Cristal
I - Photoconductivité sous 2000 V/cm
II - Absorption de la solution
I
II
Log ε
5
4
3
2
λ en Å
3000
3500
4000
4500

Fig.- 7 -PYRENE

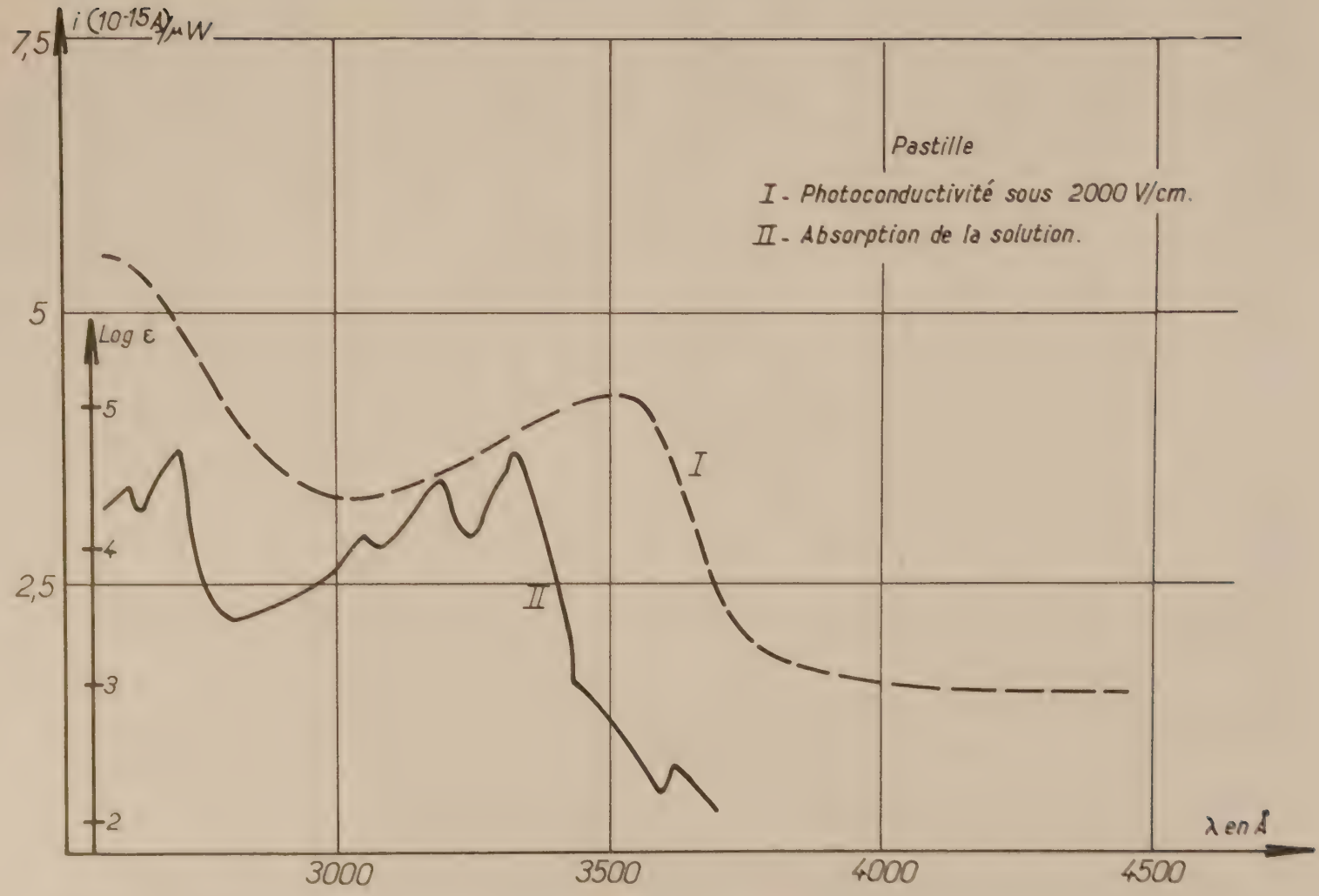

i (10-15A)/μW
7,5
5
2,5
Pastille
I - Photoconductivité sous 2000 V/cm.
II - Absorption de la solution.
Log ε
5
4
3
2
I
II
λ en Å
3000
3500
4000
4500

Fig.- 8 - PYRENE

surtout dans les poudres comprimées. Des approches en ont été tentées sans grand succès jusqu'à présent.

En aucun cas, le courant d'obscurité n'a été génant pour l'étude des pastilles, au contraire, sa faible valeur permettait d'utiliser une sensibilité plus grande de l'appareil de mesure, en montant une résistance étalon Rg plus grande

b) Intensité de photocourant

L'intensité de photocourant est de 10 à 20 fois moins elevée pour les pastilles que pour les cristaux, notamment en ce qui concerne le maximum (Tableau I, 5ème colonne). Cela provient pour une part de la résistance des grains, mais on doit considérer aussi les pertes de lumière par réflexion et diffusion dans la pastille et comme les intensités sont ramenées à un même éclairement énergétique reçu, et non utile, la valeur obtenue pour les pastilles est certainement trop faible. Il est donc impossible d'avoir une valeur précise de la photoconductivité d'un cristal à partir de celle de la pastille. On ne peut qu'en déduire un ordre de grandeur en multipliant par 15 environ

c) Forme et position des courbes sur l'échelle des longueurs d'onde

La forme des courbes n'est pas sensiblement altérée, quand on passe du cristal à la pastille, sauf pour le naphtalène où le premier maximum de photoconductivité pour la pastille ne se traduit que par un point d'inflexion pour le cristal.

La position de la courbe n'est pas modifiée, en particulier le maximum de photo conductivité coincide dans les deux etats et le seuil de photoconductivité de même, dans la mesure où il est bien défini ; en effet, si on considère le rapport $\frac{I_M}{I_S}$ (Tableau I, 4ème colonne) qui permet de chiffrer la réalité du seuil, on remarque que ce rapport n'est que de 3 pour la pastille de pyrène, ce qui amène à faire des réserves quant à l'existence d'un seuil pour ce corps. Cependant, la valeur est aussi très faible pour le cristal et on peut imputer ce fait au pyrène lui même et non à l'état de pastille.

L'anthracène fait exception, l'ensemble de la courbe correspondant à la pastille étant déplacé de 400 Å vers les grandes longueurs d'onde.

Nous remarquons ici que toutes les pastilles d'anthracène que nous avons préparées étaient jaunâtres bien que l'anthracène de départ présentat la fluorescence violette caractéristique. Le pastillage s'opérait sous un vide relatif (10^{-2} mm Hg) qui n'était peut être pas suffisant pour éviter toute oxydation lors de l'échauffement dû à la compression. Le déplacement du seuil de réponse spectrale peut s'expliquer par la

Corps étudié		i_o	$i_{M/\mu W}$	$i_{S/\mu W}$	$\frac{i_M}{i_S}$	$\frac{i_M \text{ crist.}}{i_M \text{ pastille}}$	λ_S	λ_A
Naphtalène	Crist.	30.10^{-14}	$20{,}5.10^{-15}$	$0{,}2.10^{-15}$	100	12	3 200 Å	3 150 Å
	Past.	14.10^{-14}	$16{,}6.10^{-16}$	$0{,}3.10^{-16}$	55		3 200 Å	
Anthracène	Crist.	16.10^{-14}	$15{,}5.10^{-13}$	$0{,}4.10^{-13}$	40	10	3 900 Å	3 800 Å
	Past.	4.10^{-14}	$15{,}5.10^{-14}$	$2{,}5.10^{-14}$	6		4 300 Å	
Triphénylène	Crist.	40.10^{-14}	18.10^{-15}	$0{,}5.10^{-15}$	36	20	3 700 Å	3 400 Å
	Past.	2.10^{-14}	$8{,}8.10^{-16}$	$0{,}5.10^{-16}$	18		3 800 Å	
Pyrène	Crist	4.10^{-14}	6.10^{-14}	$0{,}75.10^{-14}$	8	14	3 600 Å	3 550 Å
	Past.	4.10^{-14}	$4{,}25.10^{-15}$	$1{,}5.10^{-15}$	3		3 650 Å	

TABLEAU I

i_o intensité du courant d'obscurité en ampère

λ_S seuil de la courbe du photocourant

λ_A seuil de la courbe d'absorption

$i_{S/\mu W}$ Intensité du photocourant avant le seuil, par microwatt reçu

$i_{M/\mu W}$ Intensité du photocourant maximum par microwatt reçu

présence de composés d oxydation de l anthracène qui absorbent vers les plus grandes longueurs d'onde.

Nous avons porté sur les graphiques, avec les courbes de réponse spectrale, les courbes d'absorption, et les colonnes 6 et 7 du tableau I, permettent de comparer les longueurs d'onde de leurs seuils.

On a souvent insisté sur le parallélisme de ces deux courbes et nous voyons que le seuil de photoconductivité coincide avec le seuil d absorption du composé en solution pour le naphtalène, le pyrène et le cristal d anthracène. Le triphénylène semble s écarter un peu de cette règle et il serait intéressant d'en reprendre l'étude avec un monochromateur plus dispersif et donnant quand meme une quantité équivalente d'énergie lumineuse

CONCLUSION

Nous avons mis au point un dispositif de mesure de la photoconductivité et nous avons discuté la précision des résultats qu'il permet d'obtenir.

A titre d'application, nous avons alors déterminé les courbes de réponse spectrale de quelques carbures aromatiques cristallisés et nos résultats recoupent ceux de la littérature.

Nous avons pastillé et étudié chacun de ces corps et montré que cette technique permet de déterminer la réponse spectrale d'un composé dont la cristallisation s'avère impossible. Cependant la pastille d'anthracène présente une anomalie qu'un monochromateur plus dispersif et lumineux nous permettrait sans doute d'élucider.

Il serait aussi intéressant de revoir, avec un appareillage adapté, le cas du triphénylène.

BIBLIOGRAPHIE

1 - VARTANYAN - Dok. Akad. Nauk. SSSR, 71, 641, 1950

2 - BREE, CARSWELL, LYONS - J. Chem. Soc. 1728, 1955

3 - FERGUSON, SCHNEIDER - Can. J. Chem. 36, 1958

4 - LYONS, MACKIE - J. Chem. Soc. 5186-5192, 1960

5 - LYONS, MORRIS - J. Chem. Soc. 5200-5206, 1960

6 - SCHNEIDER, WAADINGTON - J. Chem. Phys. 25, 2, 358, 1956

7 - OANCEA - Brit. J. Appl. Phys. 12, 579-580, 1961

8 - CHYNOWETH, J. Chem. Phys. 22, 6, 1029, 1954

9 - LIPSETT, COMPTON, WADDINGTON - J. Chem. Phys. 26, 6. 1444-1445, 1957

10 - BREE, LYONS - J. Chem. Soc. 5179-5186, 1960

11 - NAKADA KAIYO - J. Phys. Soc. Japan. 17, 1, 1962

TROISIEME PARTIE

ANNEXES

Les travaux qui ont été faits sur les cristaux ont nécessité la mise au point d'appareils de purification et de cristallisation que nous allons décrire dans ce chapitre.

PURIFICATION

Il est nécessaire de purifier les produits du commerce par un procédé classique (entraînement à la vapeur, distillation, sublimation), mais cela ne suffit pas, et même dans le cas de produits dits «purs», nous procédons à une purification plus poussée par chromatographie.

KOMMANDEUR (1) décrit une colonne de chromatographie pouvant fonctionner en continu que nous avons construite et dotée d'un dispositif de régulation et d'extraction du corps purifié.

L'appareil (fig. 1) se compose d'un ballon (A) contenant le solvant, d'un tube (B) fermé en bas par un verre fritté contenant de l'alumine et enfin d'un réfrigérant double, à eau d'abord (D), à glace ensuite (E).

Le solvant est porté à l'ébullition, les vapeurs montent par un tube latéral (C) et sont condensées dans le premier réfrigérant (le second a pour but d'éviter la perte de solvant lors du fonctionnement de nuit). Les gouttes de solvant retombent alors sur le corps à purifier qui est disposé sur l'alumine.

Lorsque tout le corps a été entraîné, on siphonne la solution chaude dans le premier récipient (F) où il précipite par refroidissement.

On siphonne alors la solution froide dans le second récipient (G) d'où on l'évapore à chaud pour récupérer le produit qu'elle contient encore et qui est, en général, moins pur que celui obtenu par simple refroidissement. On le sèche sous un courant d'azote.

La faible capacité (250 cm³) du ballon contenant le solvant rend impossible une circulation régulière du solvant dans la colonne, à partir de l'emploi normal d'un chauffe ballon. Le niveau dans le ballon baisse en effet très rapidement dès la moindre surchauffe.

Nous avons pensé que la seule régulation efficace devait porter sur le niveau de solvant dans le ballon et nous avons mis au point un dispositif à flotteur (fig. 2). Lorsque

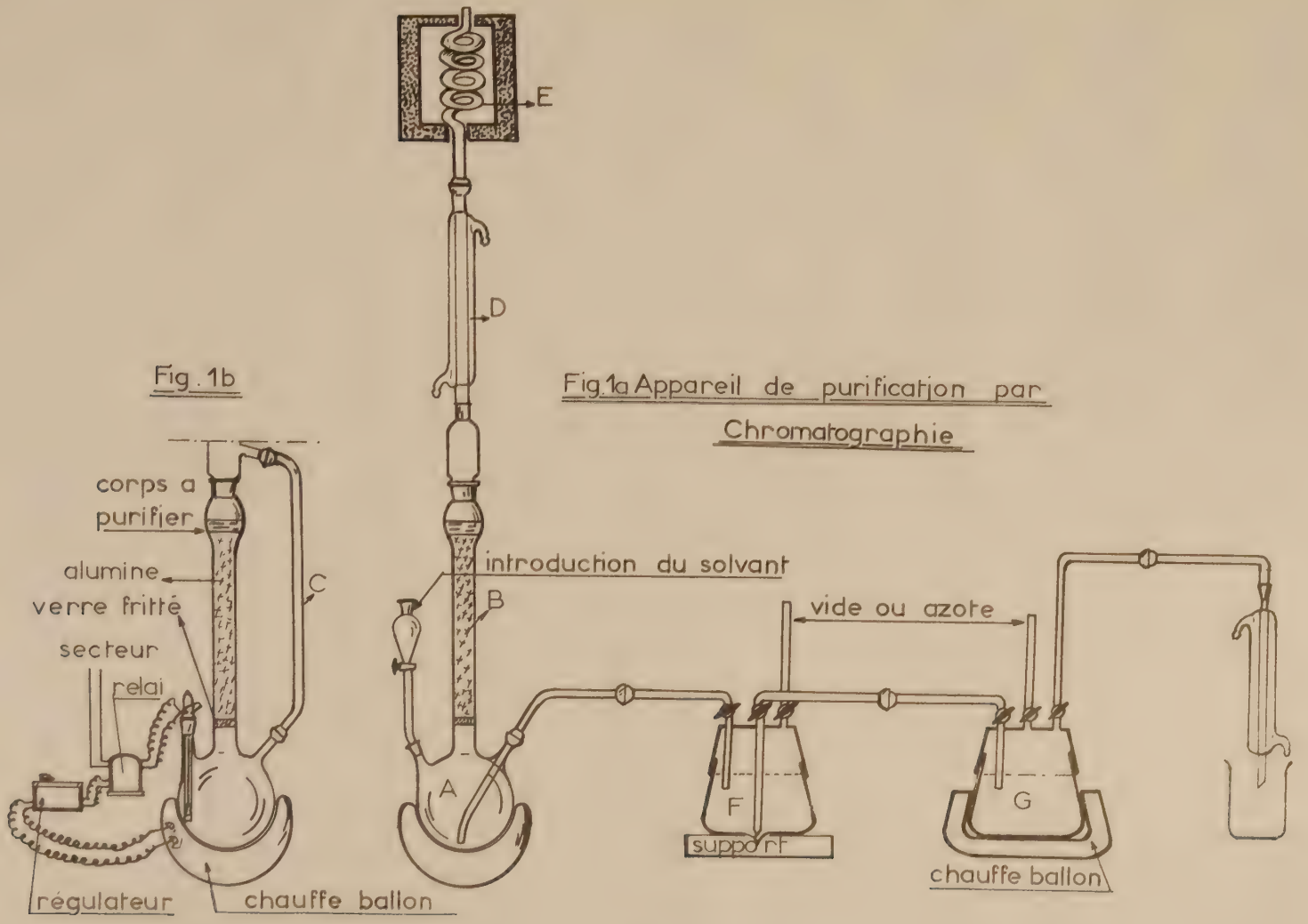
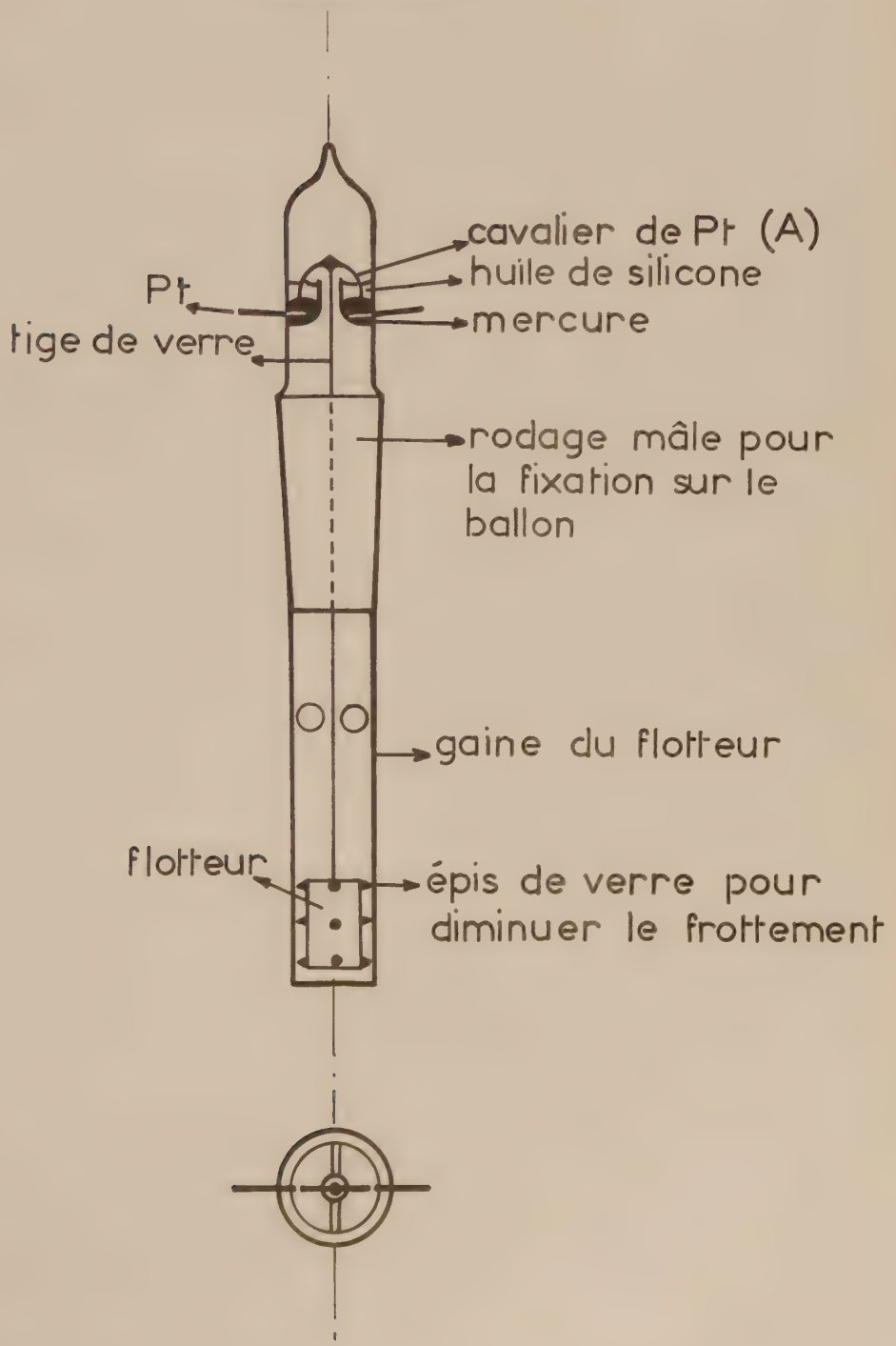

E
D
Fig. 1b
Fig. 1a Appareil de purification par Chromatographie
corps a purifier
alumine
verre fritté
secteur
relai
C
introduction du solvant
B
vide ou azote
A
F
G
support
régulateur
chauffe ballon
chauffe ballon

Fig. 1

Fig.2 Dispositif de régulation du niveau dans le ballon



le niveau descend dans le ballon, le [illegible]lier (A) ferme le circuit primaire d'un relais, le quel ouvre alors le circuit de chauffage du ballon. Pour adoucir encore l'allure du chauffage, nous avons laissé subsister, à allure faible, le régulateur normal du chauffe ballon.

FOURS A CRISTALLISATION

A. Le premier four que nous avons construit (fig. 3) s'inspire du modèle décrit par LIPSETT (2).

Il est constitué d'un tube de verre (A) sur lequel est enroulé un fil résistant de chauffage (B). L'enroulement est plus serré dans la partie supérieure, de manière à établir un gradient de température.

La stabilité de ce gradient est assurée par le dispositif à thermomètre à contact décrit ci-dessous et par une enceinte à température constante (C) (eau thermostatée). Cette enceinte est en verre de meme que la dernière (D) qui protège l'ensemble, ce qui permet d'observer le phénomène

L'ordre de grandeur de la température désirée est obtenu par un rhéostat Rh monté en série avec la résistance de chauffage.

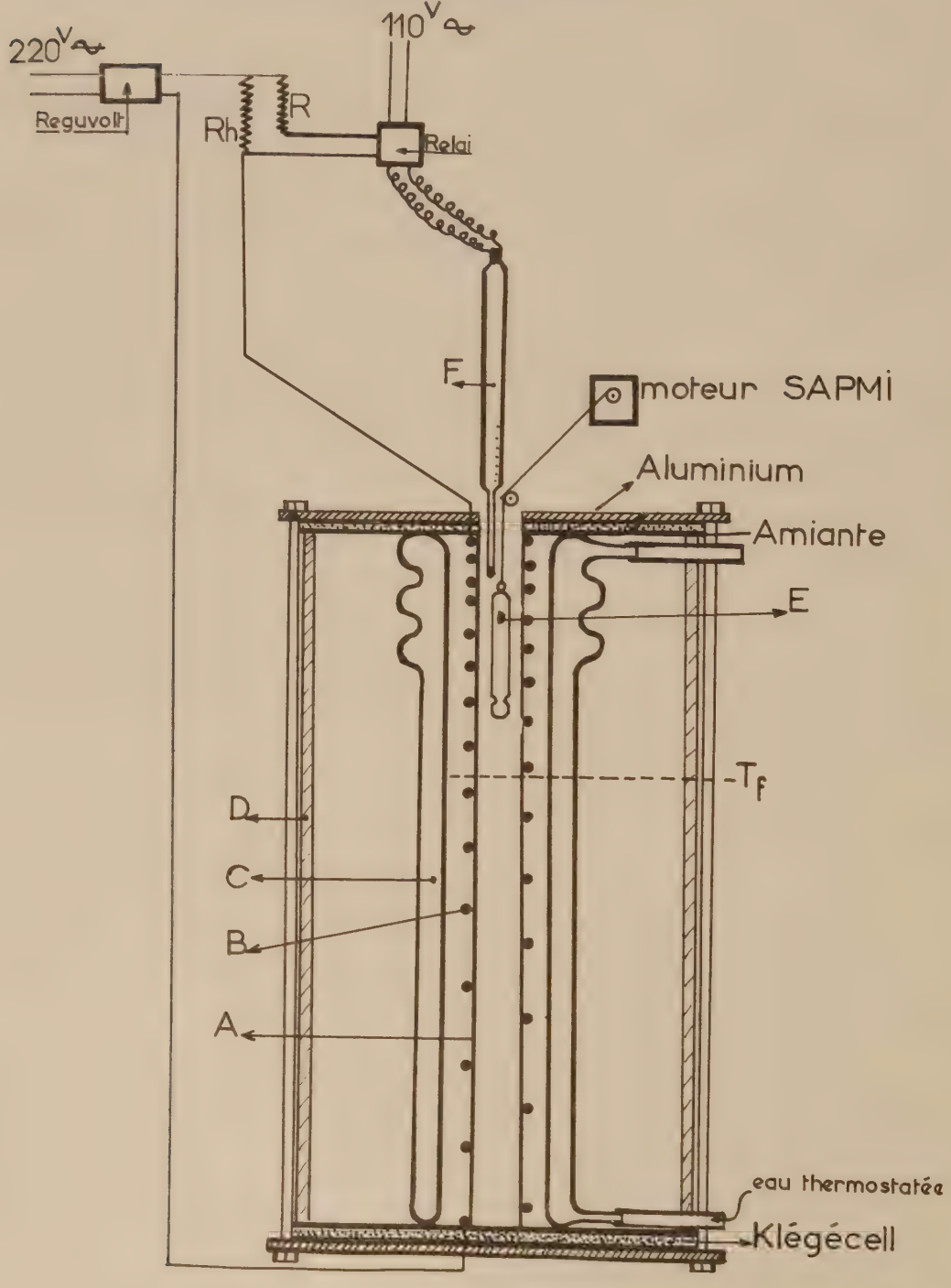
La température en un point du four est amenée à la valeur exacte et maintenue constante grâce à un dispositif comportant un thermomètre à contact (F) placé en ce point. F, à l'aide d'un relais met en circuit ou non une résistance R montée en parallèle avec le rhéostat de réglage

D'autre part, la résistance de chauffage est alimentée par un régulateur de tension type Réguvolt.

Ces dispositifs nous ont permis de réduire les variations de température dans le temps, en un point quelconque du four à une valeur inférieure à celle qui correspond au bruit de fond de l'appareil de détection constitué par un thermocouple et un enregistreur potentiométrique Philips, c'est à dire environ 0.2 degré.

Les grandes dimensions du four : 50 cm de hauteur et 20 cm de diamètre, ont rendu délicate la réalisation de l'enceinte à température constante (C). Il faut pour la circulation de l'eau thermostatée une étanchéité absolue et nous avons alors fait souder les tubes de l'enceinte C. Le résultat est satisfaisant à condition de placer des déformations annulaires à une extrémité pour absorber les dilatations

Fig. 3 Four de cristallisation et dispositif de régulation



L'assemblage des trois enceintes constituant le four, a été réalisé à l'aide de trois disques superposés à chaque extrémité du four.

Deux disques d'aluminium reliés par quatre tiges assurent la rigidité de l'ensemble.

Deux disques de Klegecell de 2 cm d'épaisseur isolent thermiquement le four.

Enfin, deux disques d'amiante protègent le Klegecell et sont rainurés de façon à maintenir les trois enceintes coaxiales.

En outre, les trois disques du haut sont percés en leur centre d'un trou permettant l'introduction du tube scellé et du thermomètre à contact. Ce trou est obturé lors du fonctionnement, par un bouchon de toile d'amiante.

B. Nous avons construit un second type de four dont le principe avait été décrit par BRIDGMAN (1925).

L'appareil est conçu de telle sorte que la cellule contenant le composé fondu traverse lentement une zone de fort gradient de température au voisinage de la température de cristallisation. En conséquence, une éventuelle variation de température affecte seulement une couche extrêmement mince de substance et le volume perturbé est réduit au minimum.

Le four (fig. 4) se compose de deux cylindres en dural A et B de longueur L = 250 mm et de diamètre intérieur $\varphi = 72$ mm. La partie chaude correspond au cylindre supérieur, la partie froide au cylindre inférieur

Le chauffage se fait par conduction à partir d'une résistance électrique maximale de 480 watts placée en R au-dessus de A et montée en série avec un rhéostat et un réguvolt.

Le cylindre supérieur A est relié à un support par l'intermédiaire d'un disque isolant en téflon. L'ensemble, cylindre A et résistance R, est isolé thermiquement par une enceinte métallique remplie de vermiculite.

Le cylindre inférieur B est soumis d'une part au flux de chaleur venant de la zone supérieure, et d'autre part, au refroidissement par l'air ambiant. Il repose sur une plateforme qui peut être élevée ou abaissée au moyen d'une vis. De plus, il est muni d'une porte qui permet l'introduction de la cellule contenant la substance que l'on veut cristalliser

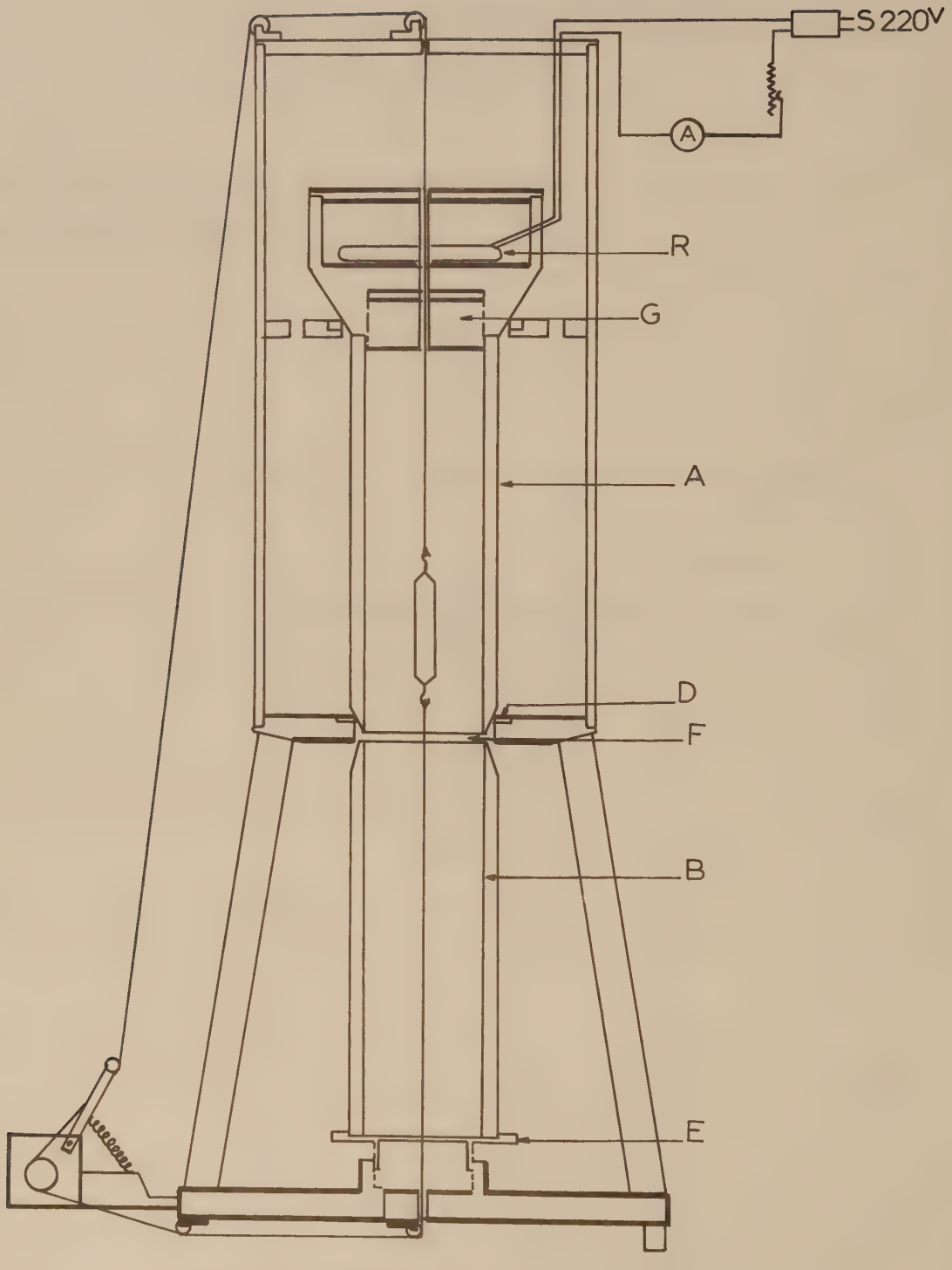


FIG 4

Pour augmenter la différence de température entre les deux zones, nous avons intercalé une mince couronne réalisé en métal différent. On combine ainsi l'avantage d'un fort gradient à celui de l'étanchéité du four qui évite les courants de convection.

Au moyen du rhéostat on fixe la température en F pour qu'elle soit égale à la température de fusion du corps considéré.

Un moteur SAPMI associé à un système de poulies assure une descente lente et régulière de l'éprouvette.

Nous donnons (fig. 5) la répartition des températures dans le four en fonction de la hauteur, d'une façon générale, et plus particulièrement (fig. 6) dans les trois cas suivants :

cylindres A et B en contact : courbe A
cylindres A et B non jointifs : courbe B
cylindres A et B séparés par une mince couronne en laiton : courbe C

En regard de ces trois courbes, nous avons porté les gradients correspondants.

BIBLIOGRAPHIE

1 J KOMMANDEUR «Photoconduction of single crystals of aromatic drocarbons» National Res. Counc. of Canada in Ottawa

2 LIPSETT Can. J. of Phys. 35, 284 98 (1957)

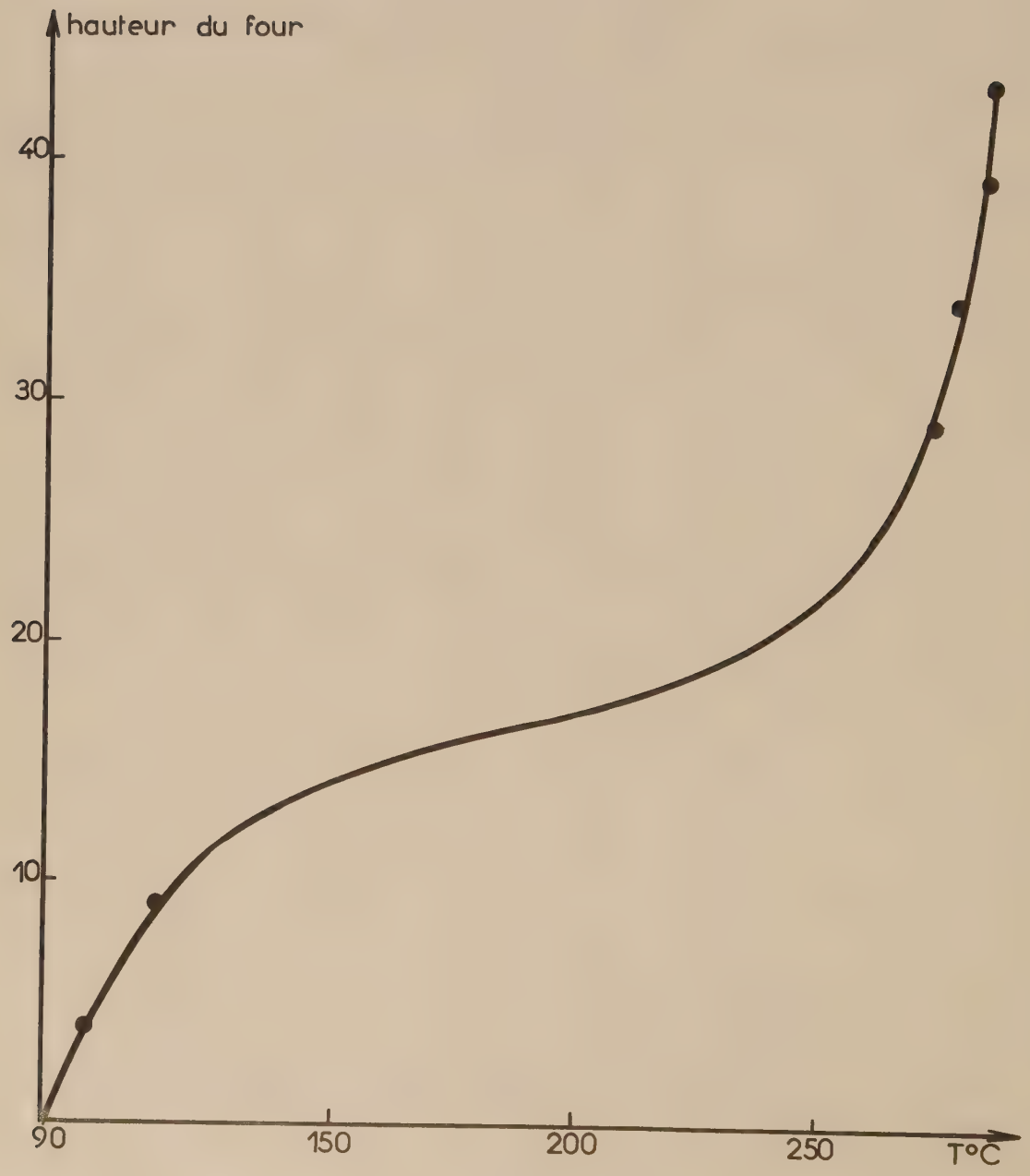


FIG.5

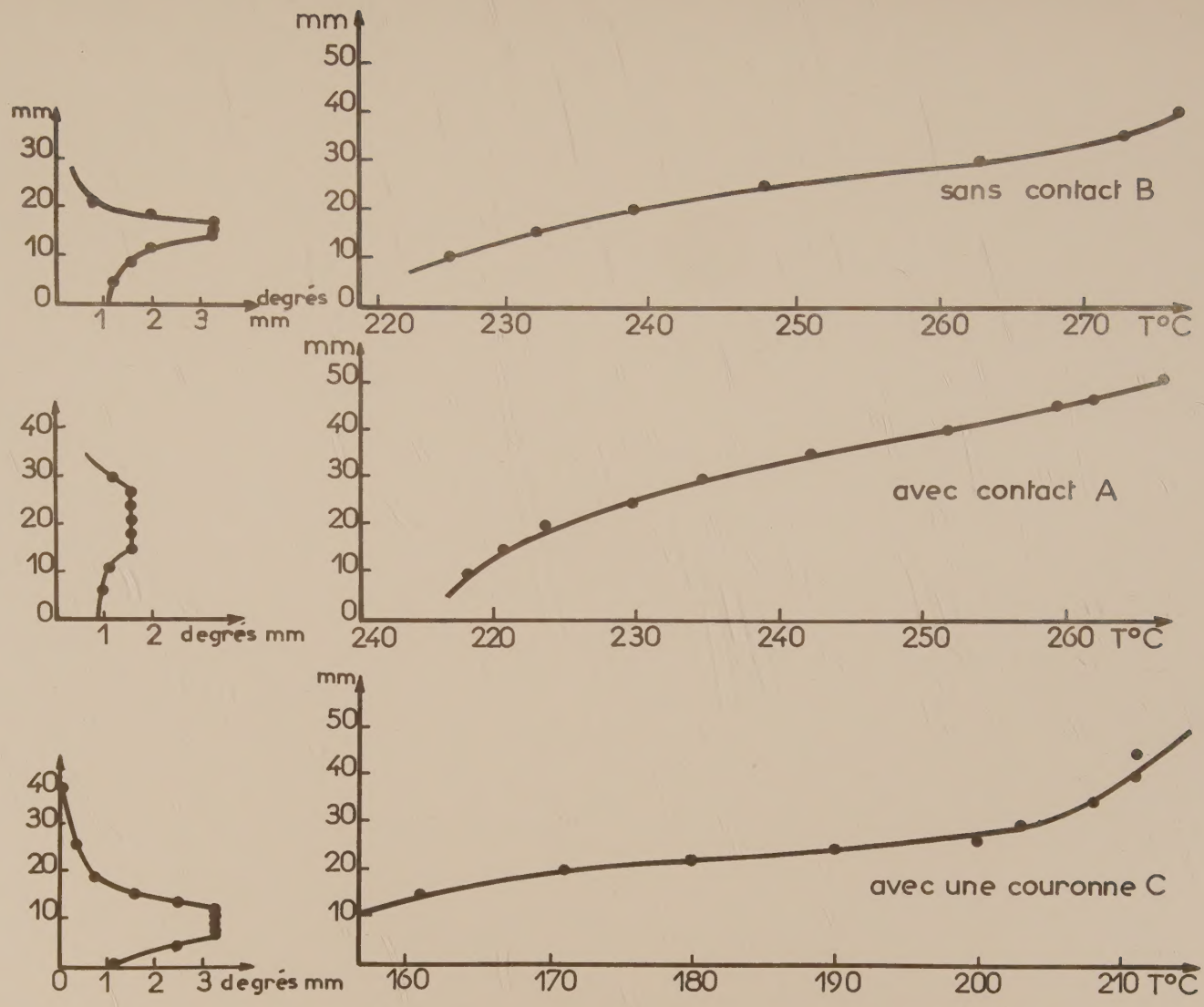

mm
30
20
10
0
1 2 3
degrés
mm
mm
50
40
30
20
10
0
220 230 240 250 260 270 T°C
sans contact B
40
30
20
10
0
1 2
degrés mm
mm
50
40
30
20
10
0
240 220 230 240 250 260 T°C
avec contact A
40
30
20
10
0 1 2 3 degrés mm
mm
50
40
30
20
10
160 170 180 190 200 210 T°C
avec une couronne C

FIG. 6